

**VŠB – Technická univerzita Ostrava**  
**Univerzitní studijní programy**

**Interkalace jílových minerálů sírou pro použití  
v elektro-aplikacích**

**Clay minerals intercalation with sulfur  
for electrical application**

**Autor:**

Bc. Denis Pivoňka

**Vedoucí diplomové práce:**

doc. Ing. Gražyna Simha Martynková, Ph.D.

**Ostrava 2017**



VŠB - Technická univerzita Ostrava  
Univerzitní studijní programy  
Centrum nanotechnologií

## Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Denis Pivoňka**  
Studijní program: N3942 Nanotechnologie  
Studijní obor: 3942T001 Nanotechnologie  
Téma: Interkalace jílových minerálů sírou pro použití v elektro-aplikacích  
Clay minerals intercalation with sulfur for electrical application  
Jazyk vypracování: čeština

### Zásady pro vypracování:

Závěrečná práce je zaměřena na studium možností interkalace jílového minerálu sírou a to samostatnou a obohacenou vodivým materiálem. Laboratorní příprava modifikovaného jílového minerálu a následná interkalace neutrálními molekulami síry bude realizována v tepelném procesu. V další fázi bude interkalát obohacen uhlíkatým materiálem pro zvýšení vodivosti. Připravený kompozit bude charakterizován analytickými metodami s ohledem na strukturu vermikulitu a montmorillonitu a interakce se sírou. Výsledné optimalizované kompozity jsou testovány s ohledem na elektrické parametry. Cílem práce je připravit a charakterizovat kompozitní prášek pro katodu Li-baterie na bázi síra-jíl.

### Seznam doporučené odborné literatury:

Marta Valášková. Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály. 2. vydání. Brno. CERM. 2014. ISBN 978-80-7204-886-1.

Carbon Nanotechnology; Dai, Liming. Carbon Nanotechnology Recent Developments in Chemistry, Physics, Materials Science and Device Applications. Amsterdam: Elsevier, 2006.

Vinodkumar Etacheri, Rotem Marom, Ran Elazari, Gregory Salitra and Doron Aurbach, Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review; Energy Environ. Sci., 2011, 4, 3243-3262.


Dominic Bresser, Stefano Passerini and Bruno Scrosati, Recent progress and remaining challenges in sulfur-based lithium secondary batteries – a review, Chem. Commun., 2013, 49, 10545-10562


Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Gražyna Simha Martynková, Ph.D.**

Datum zadání: 20.10.2016

Datum odevzdání: 15.05.2017

  
\_\_\_\_\_  
prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.  
vedoucí katedry

  
\_\_\_\_\_  
prof. Ing. Petr Noskievič, CSc.  
prorektor pro studium



## **Prohlášení studenta**

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou/diplomovou práci vypracoval samostatně.  
Uvedl jsem všechny literární prameny a publikace, ze kterých jsem čerpal.

V Ostravě dne:

.....  
podpis studenta

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval doc. Ing. Gražyna Simha Martynková, Ph.D za odbornou pomoc a konzultaci při vytváření této diplomové práce a v neposlední řadě také za trpělivost a lidský přístup.

pozn. Text poděkování lze upravit dle libosti, poděkování může být určeno i více lidem. Výše uvedený text je pouze příkladem.

Text v poznámce do poděkování nepatří.

## **Prohlášení zástupce spolupracující právnické nebo fyzické osoby**

„Souhlasím se zveřejněním této bakalářské/diplomové práce dle požadavků čl. 26, odst. 9 Studijního a zkušebního řádu pro studium v bakalářských/magisterských programech VŠB-TU Ostrava.“

Dne:

.....  
podpis zástupce

pozn. Toto prohlášení může obsahovat dohodnuté omezení přístupu k textu bakalářské/diplomové práce, vyplývající například z ochrany know-how spolupracující firmy.

Tento list se týká pouze studentů, kteří na své ZP spolupracují s firmou (především praxe a ZP zadané z firmy).

Pokud práce obsahuje údaje, které není možné zveřejnit vůbec, je příslušná část práce řešena formou neveřejné části bakalářské/diplomové práce, dle pokynů vedoucího práce.

Text v poznámce do prohlášení nepatří.

## **Abstrakt**

Tato diplomová práce se zabývá laboratorní přípravou a následnou charakterizací sírou interkalovaných přírodních jílových minerálů vermikulitu a montmorillonitu s příměsí vodivé složky nebo bez ní. Typ jílového minerálu, teplota při interkalaci suchou cestou a vybraná vodivá složka ovlivňují výsledné vlastnosti připraveného materiálu. Byly připraveny dvě skupiny vzorků. V prvním případě byl použit jílový minerál a interkalován sírou a ve druhém případě byl navíc přidán uhlíkatý materiál (nanotrubičky, saze, oxidovaný grafen). Připravené práškové vzorky byly charakterizovány pomocí rentgenové difrakční analýzy, skenovací elektronové mikroskopie, měření velikosti částic a měření elektrických parametrů. Cílem bylo připravit a charakterizovat kompozitní prášek na bázi síra-jíl a síra-uhlík-jíl.

## **Klíčová slova**

Jílové minerály, vermikulit, montmorillonit, interkalace, síra, uhlíkaté nanotrubičky, uhlíkaté saze, oxidovaný grafen, baterie

## **Vzor citace**

PIVOŇKA, Denis. *Interkalace jílových minerálů sírou pro použití v elektro-aplikacích*. Ostrava, 2017. Diplomová práce. VŠB – Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Doc. Ing. Gražyna Simha Martynková, Ph.D.



## **Abstract**

This diploma thesis focuses on laboratory preparation and subsequent description of sulfur-intercalated natural clay minerals, namely vermiculite and montmorillonite, be it with the additive of a conductive component or without it. The type of clay mineral, the temperature during dry intercalation and the chosen conductive component all influence the resulting characteristics of end product material. Two groups of specimen were prepared. In the first case, clay mineral was used and intercalated by sulfur, in the second case, carbonaceous material was added (nanotubes, carbon black, graphene oxide). The resulting powder specimens were analyzed via X-ray diffraction, scanned with an electron microscope and the size of their particles and electric parameters were measured. The goal of the thesis was to prepare and describe a composite powder with a sulfur-clay or sulfur-carbon-clay base.

## **Key words**

Clay minerals, vermiculite, montmorillonite, intercalation, composite, sulfur, carbon nanotube, carbon black, graphene oxide, battery

## **Specimen citation**

PIVOŇKA, Denis. *Clay minerals intercalation with sulfur for electrical application*. Ostrava, 2017. Diplomová práce. VŠB – Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Doc. Ing. Gražyna Simha Martynková, Ph.D.

# Obsah

Seznam použitých symbolů .....	- 12 -
Seznam použitých zkratk .....	- 13 -
Úvod.....	- 14 -
I. TEORETICKÁ ČÁST	
1 Jílové minerály .....	- 16 -
1.1 Vlastnosti jílových minerálů.....	- 16 -
1.2 Struktura jílových minerálů .....	- 17 -
1.2.1 Tetraedrická síť .....	- 18 -
1.2.2 Oktaedrická síť .....	- 19 -
1.2.3 Uspořádání sítí .....	- 20 -
1.2.4 Klasifikace fylosilikátů.....	- 20 -
1.3 Smektity a vermikulity .....	- 21 -
1.3.1 Smektity.....	- 21 -
1.3.2 Vermikulity.....	- 22 -
1.4 Modifikace fylosilikátů .....	- 23 -
1.4.1 Aktivace mletím.....	- 23 -
1.4.2 Interkalace.....	- 23 -
1.5 Kompozitní materiály .....	- 24 -
2 Uhlík a uhlíkaté materiály .....	- 25 -
2.1 Struktura uhlíku .....	- 25 -
2.2 Uhlíkaté materiály .....	- 26 -
2.2.1 Grafen .....	- 27 -
2.2.2 Uhlíkaté nanotrubičky .....	- 29 -
2.2.3 Uhlíkaté saze.....	- 30 -
3 Síra a její použití v Li-S bateriích.....	- 31 -
3.1 Síra a její vlastnosti .....	- 31 -
3.2 Použití síry v Li-S bateriích.....	- 32 -

## Seznam použitých symbolů

---

### II. PRAKTICKÁ ČÁST

4	Příprava jílového materiálu .....	- 34 -
4.1	Materiál a jeho vlastnosti.....	- 34 -
4.2	Příprava jílové směsi .....	- 35 -
4.3	Interkalace jílového materiálu .....	- 36 -
5	Výsledky a diskuze .....	- 38 -
5.1	Distribuce velikosti částic.....	- 38 -
5.2	Skenovací elektronová mikroskopie.....	- 41 -
5.3	Rentgenová difrakční analýza .....	- 42 -
5.4	Měření elektrických parametrů.....	- 46 -
	Závěr .....	- 48 -
	Použitá literatura .....	- 49 -

## Seznam použitých symbolů

Symbol	Význam
Å	Ångström, vedlejší jednotka SI
°C	Celsiův stupeň, odvozená jednotka SI
Hz	Hertz, frekvence, jednotka SI
K	Kelvin, jednotka SI
K <sub>α</sub>	K-alfa čára rentgenového záření
mm, μm, nm	milimetr, mikrometr, nanometer, jednotka SI
V	Volt, napětí, odvozená jednotka SI
ε <sub>r</sub>	Relativní permitivita
σ	Elektrická vodivost, jednotka SI

---

pozn. Seznam použitých symbolů a zkratk (je-li uveden) nahrazuje vysvětlivky v textu. V seznamu se uvádějí symboly (zkratky) podle abecedy, nejdříve velká a pak malá písmena latinské abecedy. Označuje-li symbol fyzikální veličinu, uvede se také jednotka příslušné veličiny.

Text v poznámce do seznamu nepatří

## Seznam použitých zkratk

Zkratka	Význam
<b>CCVD</b>	Katalytická depozice par uhlíku
<b>CEC</b>	Výměnná kapacitakationtů
<b>CNT</b>	Uhlíkatá nanotrubička
<b>CVD</b>	Depozice par z plynné fáze
<b>GO</b>	Oxidovaný grafen
<b>hm. %</b>	Hmotnostní procento
<b>Li-ion</b>	Lithium iontová baterie
<b>MWCNT</b>	Vícevrstvá uhlíkatá nanotrubička
<b>PSD</b>	Distribuce velikosti částic
<b>RTG</b>	Rentgenová difrukční analýza
<b>SEM</b>	Skenovací elektronová mikroskopie
<b>SEM</b>	Skenovací elektronová mikroskopie
<b>SWCNT</b>	Jednovrstvá uhlíkatá nanotrubička

# Úvod

Lithno-iontové baterie, dále Li-ion baterie, byly na trh uvedeny na počátku 90. let minulého století a rychle se staly hlavními hráči na poli zdrojů elektrické energie pro elektronické přístroje. Těžko si lze dnešní svět bez Li-ion baterií představit. Snahou člověka je hledat možnosti a prostředky vedoucí k neustálému zlepšování přístupu k životnímu prostředí. Proto hledáme nové alternativy materiálů pro baterie tak, aby vyhovovaly jak očekávaným provozním parametrům, tak životnímu prostředí. Využití jílového minerálu - přírodního materiálu, který nezatěžuje životní prostředí, je v tomto smyslu nasnadě.

V současnosti je intenzivní vývoj zaměřen na využití síry jako elektrodového materiálu pro kladné elektrody. Síra je velmi perspektivní materiál katody díky své energetické hustotě, dostupnosti a ceně. Dalším kladem je její netoxičita, což nám v důsledku umožňuje vyrábět baterie levné a šetrné k životnímu prostředí. Nevýhodou je rychlý pokles kapacity baterie po několika cyklech vybití - nabití. To je dáno tendencí síry rozpouštět se v elektrolytu v podobě polysulfidů. Mimo ztráty hmoty aktivního materiálu katody dochází také k reakci rozpuštěných polysulfidů s kovovým lithiem na anodě, což vede k dalšímu zhoršení vlastností baterie. Složení elektrolytu a elektrody ovlivňuje rozpustnost síry. Modifikací těchto vlastností je možné stabilizovat kapacitu baterie po dobu cyklování.

Jílové minerály jsou nedílnou součástí zemin, a tudíž jsou snadno dostupné. Jejich vrstevnatá struktura umožňuje přemísťování určité látky do mezivrstevního prostoru, čímž můžeme cíleně modifikovat vlastnosti dle aplikace. Interkalační schopnosti jílových minerálů je využito pro spojení v kompozit síra-jíl-uhlíkatý materiál jako elektrody baterie.

Diplomová práce se zabývá laboratorní přípravou a charakterizací jílového minerálu se sírou a jílového minerálu se sírou s obohacením vodivého materiálu. Cílem je připravit a charakterizovat kompozitní prášek pro katodu Li-baterie na bázi síra-jíl. Bude připraven jílový minerál a následně interkalován neutrálními molekulami síry suchou cestou. Interkalát bude obohacen uhlíkatým materiálem pro zvýšení vodivosti. Připravený materiál bude charakterizován analytickými metodami s ohledem na strukturu vermikulitu, montmorillonitu a interkalaci sírou.

# **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 Jílové minerály

Jíl je směsný přírodní materiál prvořadě složený z jemně zrnitých minerálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvdne po vysušení nebo vypálení. V jílu je obsažena celá řada jílových minerálů, zpravidla fylosilikátů (vrstevnatých silikátů) s příměsí ostatních minerálů jako jsou karbonáty, živce, křemeny. Plasticitu dávají jílu fylosilikáty a také například amorfni minerály skupiny alofanů. Definice jílu podle velikosti částic není jednotná, načež v chemických vědách jsou jílové částice definovány jako menší než 4  $\mu\text{m}$ . [1]

Vznik jílových minerálů je spjat s hydrotermálními procesy, kdy hydrotermální roztoky pronikají horninami. Vlivem fyzikálních a chemických procesů za přítomnosti vody tak dochází k přeměně primárního silikátu. Rychlost chemické přeměny může být ovlivněna kyselostí prostředí. Oxid uhličitý zvyšuje kyselost vody a tím urychluje chemický rozklad silikátu. [1]

## 1.1 Vlastnosti jílových minerálů

Své výjimečné vlastnosti jílové minerály získaly především díky malé velikosti částic a vrstevnatému uspořádání. Tyto vlastnosti mohou být:

### ❖ Schopnost iontové výměny a sorpce

Jíly mohou zachycovat a vyměňovat ionty. Tento proces je kvantitativně popsán termodynamickou rovnovážnou konstantou. Přednostně se kationty vážou na přerušené vazby na povrchu fylosilikátu, tedy především na hranách. Dalším preferenčním místem je mezivrství, kde dochází ke kompenzaci náboje vrstvy. [2, 3]

### ❖ Schopnost vázat vodu

Voda může být na jílový minerál vázána fyzikálně nebo chemicky. Fyzikálně vázaná voda je na povrchu nebo v pórech jílu. Voda interagující v mezivrstevních prostorech s vyměnitelnými kationty je vázána chemicky. Hydratace fylosilikátu způsobuje zvětšování mezivrstevní vzdálenosti. S klesající plošnou hustotou náboje vrstvy se bobtnání fylosilikátu zvyšuje, což je výrazné například u vermikulitů nebo smektitů. [3]



### ❖ Typické chování při zahřívání

Zahříváním fylosilikátu dochází ke ztrátě vody v závislosti na síle interakce jíl-voda. Při zvyšování teploty je nejprve ztracena voda vázána fyzikálně, například adsorpcí. Při dalším zvýšení dochází ke ztrátě hydroxylových aniontů a až při teplotě kolem 500-800 °C nastává destrukce fylosilikátové struktury. Za teplot nad 900 °C vznikají nové fáze materiálu, což je významné zejména pro keramickou technologii nebo výrobu žáruvzdorných hmot. Některé jílové minerály při zahřívání znatelně zvyšují svůj objem. [1, 4]

### ❖ Reakce s organickými látkami

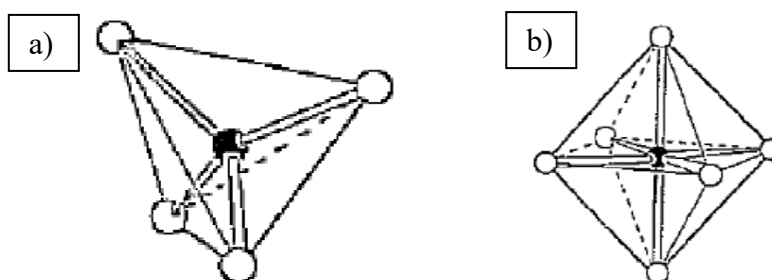
Jílové minerály mohou po vhodné úpravě reagovat s organickými látkami za vzniku organo-jílových komplexů. Těchto reakcí jsou schopny zejména smektity a vermikulity a lze jich využít k odbarvování olejů nebo při krakování ropy. [3, 4]

## 1.2 Struktura jílových minerálů

Nejrozšířenější skupinou minerálů na zemské kůře jsou silikáty neboli křemičitany. Křemičitany jsou složeny z křemíku a kyslíku a tvoří přibližně tři čtvrtiny (hm%) zemské kůry. Další minerály, které se hojně vyskytují, jsou oxid železnatý a železitý, oxid hlinitý, oxid vápenatý, oxid sodný nebo oxid hořečnatý. Téměř všechny minerály jsou tvořeny fylosilikáty a mají tedy vrstevnatou strukturu. Základem této struktury jsou dva polyedrické typy, tetraedr (čtyřstěn) a oktaedr (osmistěn). [1]

### ❖ Tetraedr

Centrální pozici v tetraedru  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  zastupuje  $\text{Si}^{4+}$ . Aby se vykompenzoval záporný náboj tetraedrické jednotky, váží se do struktury silikátu také kationty jako např.  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  nebo  $\text{K}^+$ . Přičemž kationt  $\text{Si}^{4+}$  v centru může být substituován kationty  $\text{Al}^{3+}$  nebo  $\text{Fe}^{3+}$ . V rohových pozicích tetraedru se nacházejí anionty  $\text{O}^{2-}$ . V případě vazby Si-O převládá pevná  $\sigma$ -vazba s příspěvkem 30%  $\pi$ -vazby. Struktura tetraedru je zobrazena na Obrázku 1.1a.



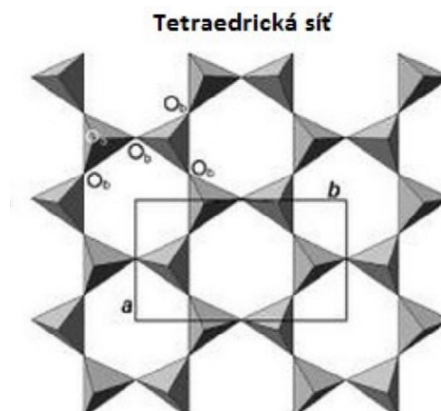
Obrázek 1.1: Tetraedr (a) a oktaedr (b) s tmavě vyznačeným centrálním atomem. [2]

### ❖ Oktaedr

Nejčastěji jsou centrální kationtové pozice obsazeny kationty  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . V rohových pozicích oktaedru jsou pak přítomny mimo  $\text{O}^{2-}$ , také anionty  $\text{OH}^-$  nebo  $\text{F}^-$ . Strukturu oktaedru lze pozorovat na Obrázku 1.1b.

#### 1.2.1 Tetraedrická síť

Spojením tří rohových atomů tetraedru, tzv. bazálních kyslíků, vzniká rovinná tetraedrická síť. Čtvrtý kyslíkový vrchol se označuje jako apikální a směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů. V ideálním případě jsou jednotlivé tetraedry uspořádány do šestiúhelníku (hexagonální symetrie). Fylosilikátová tetraedrická síť může obsahovat tetraedry  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ,  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  nebo také  $[\text{FeO}_4]^{5-}$ . Vzhledem k rozdílné velikosti těchto tetraedrů, je zřejmé, že v důsledku substitucí tetraedrů v dané síti, dochází k deformaci struktury. Pravděpodobnost výskytu centrálního kationtu  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  nebo  $\text{Fe}^{3+}$  je pro každou kationtovou pozici ve dvou sousedních tetraedrech stejná. Pro popis chemického složení tetraedrické sítě se obvykle vymezuje základní ortogonální buňka nebo základní hexagonální buňka. [1, 5]



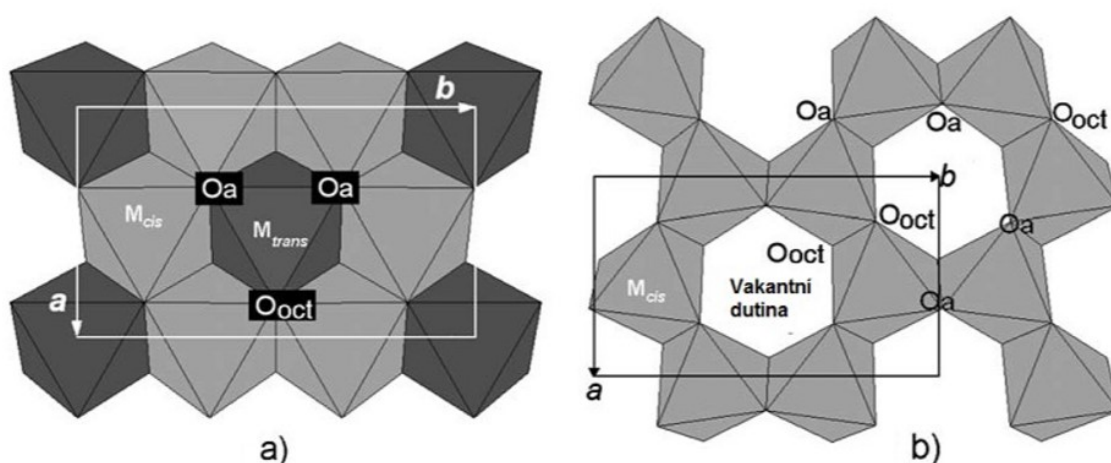
Obrázek 1.2: Tetraedrická síť s vyznačením vektorů základní ortogonální buňky **a** a **b**. [1]

### 1.2.2 Oktaedrická síť

Oktaedry se spojují do rovinné sítě pomocí svých vrcholů a současně spolu sdílí také polovinu svých hran. Vzdálenost mezi dolní a horní rovinou aniontů udává výšku oktaedru. Uprostřed mezi těmito rovinami aniontů se nachází rovina kationtů. Nejmenší strukturní jednotka oktaedrické sítě obsahuje tři oktaedrické pozice, jak lze vidět na Obrázku 1.3a. Dle jejich obsazení dělíme oktaedrické sítě na:

- a) trioktaedrické
- b) dioktaedrické
- c) monooktaedrické

Trioktaedrické vrstevnaté fylosilikáty mají všechny tři oktaedrické pozice obsazeny kationty. Silikáty dioktaedrické mají zaplněné dvě ze tří možných pozic a jedna tak zůstává prázdná. Monooktaedrické fylosilikáty se vyznačují obsazením jedné pozice kationty a další dvě pozice zůstávají vakantní. [1, 2, 5]



Obrázek 1.3: Oktaedrické sítě: a) trioktaedrická, b) dioktaedrická. Umístění kyslíku je popsáno: Oa – aniontové pozice, Ooct – pozice mezi sousedními oktaedry a vakancí. Vektory základní ortogonální buňky jsou  $a$ ,  $b$ . [1]

V případě struktury reálného minerálu je tetraedrická nebo oktaedrická síť často deformovaná. Hexagonální prstence jsou deformovány za vzniku tzv. ditrigonů, přičemž dochází k jejich planárnímu zmenšení. Tato porucha je nazývána ditrigonalizace tetraedrické sítě. [1]

### 1.2.3 Uspořádání sítí

U vrstevnatých silikátů dochází ke spojení dvou tetraedrických sítí nebo jedné sítě tetraedrické a druhé oktaedrické. Dvě tetraedrické roviny se spojují prostřednictvím bazálních kyslíkových aniontů, zatímco tetraedrická síť s oktaedrickou přes společnou rovinu kyslíkových aniontů. Důsledkem těchto spojení sítí rozlišujeme dva strukturní typy:

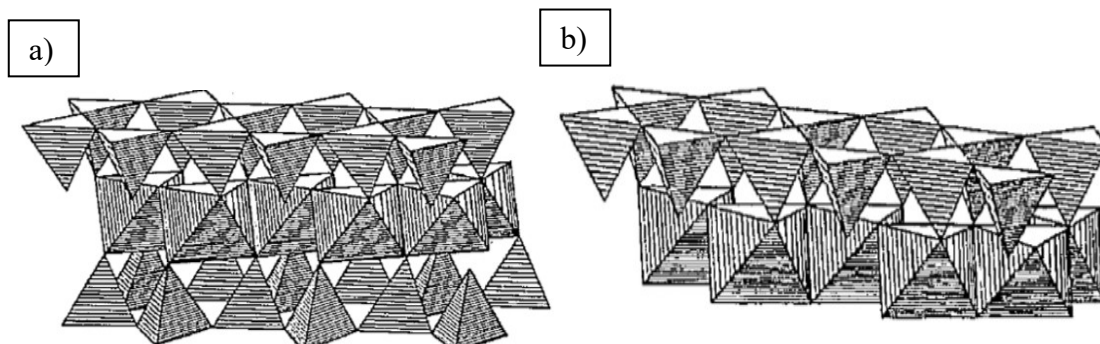
#### ❖ Vrstvy 1:1

Na straně tetraedrů je povrch tvořen bazálními kyslíky (siloxanový povrch) a povrch na straně oktaedrů hydroxylovými  $\text{OH}^-$  skupinami (aluminiový nebo hydroxidový povrch).

#### ❖ Vrstvy 2:1

Dvě tetraedrické sítě a jedna oktaedrická síť mají společné dvě roviny kyslíkových aniontů. Nesdílené bazální kyslíky tetraedrů vytváří na povrchu tetraedrických sítí siloxanový povrch. [1, 2]

Základní strukturní jednotka fylosilikátu je definována jako vrstva a mezivrství. Mezivrství nebo též galerie je prostor mezi vrstvami. Mezivrstevní materiál je pak definován jako látka mezi rovinami bazálních atomů kyslíku napříč mezivrstevním prostorem. [1]



Obrázek 1.4: Model spojení vrstvy 2:1 (a) a 1:1 (b). [2]

### 1.2.4 Klasifikace fylosilikátů

Klasifikačním schématem minerálů se zabývá nomenklaturní komise AIPEA. Podle platné nomenklaturní klasifikace byla sestavena tabulka planárních fylosilikátů (Tabulka 1.1), která fylosilikáty zařazuje do skupin podle typu silikátových vrstev a oktaedrického charakteru sítě. [1]

Tabulka 1.1: *Klasifikace fylosilikátů. Upraveno podle Valášková (2014).*

Skupina	Typ vrstvy	Typ oktaedrické sítě	Příklady
serpentinu-kaolinitu	1:1	tri-	serpentin, amnestit, berthierin, lizardit
		di-	kaolinit, dickit, nakrit, halloysit
smektitů	2:1	tri-	saponit, hektorit, sauconit
		di-	montmorillonit, beidellit, nontronit
vermikulitů	2:1	tri-	vermikulit trioktaedrický
		di-	vermikulit dioktaedrický
mastku-pyrofilitu	2:1	tri-	pyrofilit
		di-	mastek
slíd	2:1	tri-	annit, siderofylit, biotit
		di-	muskovit, illit, seladonit

### 1.3 Smektity a vermikulity

S ohledem na zaměření práce bude pozornost věnována 2:1 vrstevnatým silikátům skupiny smektitu a vermikulitu.

#### 1.3.1 Smektity

Bentonity patří mezi jílové minerály s hlavním zastoupením smektitů a jsou tvořeny zejména jílovým minerálem montmorillonitem (okolo 80%). Tyto minerály vznikají zvětráváním matečné horniny v alkalickém prostředí. Protože má montmorillonit převládající zastoupení, udává minerálu jeho typické vlastnosti jako například bobtnání. Bentonitu se využívá ve slévárenství jako vazná složka formovacích směsí, v chovatelství (stelivo) nebo v potravinářství. Významná ložiska bentonitu se nacházejí v USA, Německu, Maďarsku, Slovensku a České republice. [1, 2, 6]

### 1.3.1.1 *Montmorillonit*

Montmorillonit je jílový minerál, který krystalizuje v monoklinické soustavě. Jeho typickými vlastnostmi jsou především velká sorpční schopnost, a jak už bylo popsáno výše, bobtnavost při styku s vodou za zvýšení plasticity. Centrické oktaedrické pozice jsou pro elektroneutrální vrstvu obsazeny hlinitými kationty. Jejich částečná substituce hořečnatými kationty způsobuje záporné nabití vrstvy. V centrických pozicích tetraedrů nedochází k substitucím. Záporný náboj vrstvy montmorillonitu je přibližně 0,2-0,6 na poloviční hexagonální buňku.

Schopnost hydratace závisí na přítomnosti mezivrstevních kationtů. V případě, že se v mezivrstvích nenachází žádné polární látky, je mezivrstvená vzdálenost okolo 0,96 nm. Na vzduchu vysušený montmorillonit typu Na (se sodnými vyměnitelnými kationty) obsahuje monomolekulární vrstvu vody a jeho mezivrstvená vzdálenost je pak přibližně 1,25 nm. Pokud se v mezivrstevním prostoru nachází kationty vápenaté nebo hořečnaté, jsou přítomny dvě monomolekulární vrstvy a vzdálenost vzroste na 1,45-1,55 nm. [1, 2, 7, 8]

Výměnná kapacita kationtů se označuje CEC (z angl. *Cation Exchange Capacity*), přičemž jednotkou je mmol(+)/100g. Tedy počet milimolů jednomocných kationtů na sto gramů minerálu. Montmorillonit vyniká vysokou sorpční kapacitou v rozsahu 80-120 mmol/100g. [9]

### 1.3.2 *Vermikulity*

Krystalová mřížka vermikulitu je monoklinická. Vermikulity vznikají nejčastěji zvětřováním biotitu, flogopitu nebo také hydrotermální přeměnou (do 350 °C) například pyroxenitu. Při vzniku snadno dochází k nahrazení draselného kationtu v mezivrstevním prostoru, což je příčinou častého výskytu jeho smíšené struktury. Rozdíl mezi smektity a vermikulity je v hustotě náboje vrstvy. Hustota záporného náboje vrstvy vermikulitu je přibližně 0,6-0,9 na poloviční hexagonální buňku. Významná ložiska vermikulitů se nacházejí v USA, Brazílii, Číně, Bulharsku nebo Jihoafrické republice. [1, 2, 8]

### **1.3.2.1 Vermikulit**

Jak již bylo poznamenáno výše, vrstevnatá struktura Vermikulitu je tvořena 2:1 vrstvami. Jde o šupinatý materiál podobný šupinám slídy. V důsledku relativně vysokého záporného náboje vrstvy je mezivrství ochotně zaplňováno hydratovanými kationty  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  nebo  $K^+$ .

Při zahřátí na teplotu 700-900 °C silně zvyšuje svůj objem. Takovýto expandovaný vermikulit je lehký, dobře zvukově a tepelně izoluje, je chemicky inertní a žáruvzdorný. Využíván je proto jako odlehčené plnivo stavebních hmot nebo jako izolace potrubí a boilerů. [1, 2]

## **1.4 Modifikace fylosilikátů**

### **1.4.1 Aktivace mletím**

Mletí patří mezi běžné způsoby přípravy menších částic materiálů. Může probíhat za sucha nebo ve vodě za pomoci planetárních, vibračních, oscilačních nebo tryskových mlýnů. Zvláště tryskové mletí (jet milling) je průmyslově široce využíváno, protože upravuje velikost částic v úzkém rozsahu velikostí.

Princip tryskového mletí (jet mill) spočívá ve vhánění stlačeného vzduchu (nebo jiného media) do mlecí komory, přičemž dochází ke strhávání mletého materiálu a předání vysoké kinetické energie. Při turbulenci částic dochází k rozdrobňování v důsledku nárazů částic o stěnu nádoby nebo vzájemných srážek částic.

Fyzikální i chemické vlastnosti povrchů silikátu jsou mechanickými postupy výrazně ovlivněny. Mletím dochází k narušení pravidelnosti kladu vrstev ve směru kolmém na jejich vrstevnatost. To vede k poklesu množství krystalických domén podél osy z. Na rentgenovém difrakčním záznamu se tento fakt projeví rozšířenými profily křivek bazálních reflexí, přičemž jejich intenzita klesá. Prodlouženým mletím dochází k amorfizaci vrstevnaté struktury a zániku bazálních reflexí. [1, 10]

### **1.4.2 Interkalace**

Termínem interkalace označujeme přemístění atomů, iontů nebo molekul do mezivrstevního prostoru vrstevnaté struktury. Vzniká tak vazebná interakce přemísťované látky (host) a materiálu s mezivrstevním prostorem (hostitel). V interkalovaných

sloučeninách se vyskytují pevné kovalentní vazby ve vrstvách a jen slabé vazebné interakce mezi hostitelskou buňkou a hostem. Často jsou jako hosté pro interkalaci využívány smektity a vermikulity díky jejich přístupnému mezivrstevnímu prostoru.

Interkalace může probíhat na základě iontové výměny nebo ion-dipólové interakce. Reakce iontové výměny spočívá ve výměně kationtů nebo aniontů v roztoku s kationty nebo anionty v mezivrstvi hosta. Jde pak o interkalaci mokrou cestou. Oproti tomu ion-dipólová interkalace je založena na interakci dipólů daných sloučenin (většinou organických) a mezivrstevního kationtu. Reakce zpravidla probíhá v tavenině příslušného interkalačního činidla, proto je označována jako interkalace suchou cestou. [1, 11]

### **1.5 Kompozitní materiály**

Kompozitní materiály jsou složeny ze dvou a více fází, které jsou vzájemně rozlišitelné a oddělené rozhraním. Spojením různých fází (složek) je docíleno synergického účinku, přičemž jsou vlastnosti kompozitního materiálu (kompozitu) odlišné od vlastností jednotlivých složek. Primární fázi nazýváme matrice nebo pojivo a zpravidla tvoří převládající část kompozitu (95-99,5 hm. %). Plnivo je pak fází sekundární a jeho přidáním zlepšujeme fyzikální a chemické vlastnosti výsledného kompozitu. [12]

Dle použité matrice můžeme rozlišit kompozity s kovovou, polymerní nebo keramickou maticí. Kompozitní materiály mohou obsahovat plnivo ve formě destiček, vláken, částic, případně hybridní plnivo (kombinace výše uvedených). [13]

Nanokompozit je nejčastěji tvořen polymerní maticí a plnivem (nanoplivo). Jako nanoplivo mohou být využity vrstevnaté materiály ze skupiny smektitů, hlavně montmorillonit. Nanokompozity typu polymer-jíl patří do skupiny hybridních materiálů a jsou složeny z organických polymerních matic a organofilních jílových plnidel. [14]

Nespornou výhodou využití jílu v kompozitním materiálu je jeho ekologická nezávadnost, bezproblémová odbouratelnost a v neposlední řadě snadná dostupnost a finanční nenáročnost.



## 2 Uhlík a uhlíkaté materiály

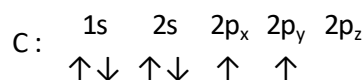
V přírodě je uhlík rozšířeným prvkem ve formě sloučenin anorganických nebo organických. Menší zastoupení uhlíku je pak v elementárním stavu například jako grafit nebo diamant.

Uhlík tvoří základní stavební kámen každého živého organismu. V litosféře se hojně vyskytuje ve formě uhlí a zemního plynu a patří mezi hlavní zdroje pro energetický a chemický průmysl. Pro petrochemický průmysl je pak základem ropa. Uhlík je v litosféře vázaný také ve formě uhličitů jako například vápenec, dolomit, magnezit. Spojovacím článkem mezi organickou a anorganickou formou uhlíku je atmosférický oxid uhličitý. [13,15]

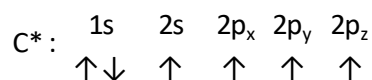
### 2.1 Struktura uhlíku

Struktura uhlíku nám poslouží k lepšímu pochopení vlastností jednotlivých modifikací tohoto prvku.

Uhlík je chemický prvek s protonovým číslem šest, který patří do IV. A podskupiny periodické soustavy. Obsahuje tedy šest elektronů, z nichž čtyři jsou valenční. Elektronová konfigurace uhlíku v základním stavu je  $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^1$ , dva elektrony ve 2p orbitalech jsou nespárované.

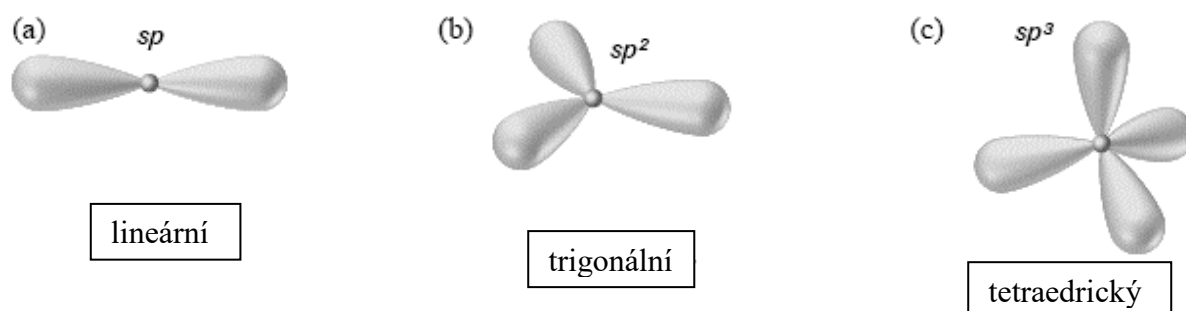


Pro organické sloučeniny je typický 4 vazný uhlík, který poskytuje velké množství rozličných sloučenin. Tvorba čtyř kovalentních vazeb je podmíněna excitací uhlíku do valenčního stavu  $(1s)^2(2s)^1(2p_x)^1(2p_y)^1(2p_z)^1$ , kde jsou nespárované elektrony čtyři. [16]



V závislosti na vazebném partnerovi může být uhlík v hybridních stavech  $sp^3$  (methan),  $sp^2$  (grafit) nebo  $sp$  (oxid uhličitý). Orbitály v hybridním stavu jsou energeticky sjednocené. Při hybridizaci jednoho s a jedno p orbitalu vzniknou dva nové hybridní orbitály  $sp$ , které vycházejí ze středového atomu a svírají úhel  $180^\circ$ . Hybridizací  $sp$  se mohou

vytvářejí dvě  $\sigma$ -vazby a dvě  $\pi$ -vazby. Hybridní orbital  $sp^2$  vzniká hybridizací s a dvou p orbitalů, přičemž každý ze tří nově vzniklých orbitalů míří do vrcholů pravidelného trojúhelníka a jejich osy svírají úhel  $120^\circ$ . Mohou tak vzniknout tři  $\sigma$ -vazby a jedna  $\pi$ -vazba. Nejčastějším případem hybridizace atomu uhlíku v organických sloučeninách je  $sp^3$  a vzniká sjednocením jednoho s a tří p orbitalů. Každý z těchto čtyř hybridních orbitalů míří do vrcholu pravidelného tetraedru a jejich osy svírají úhly  $109,47^\circ$ . Při slučování se tato hybridizace může uplatňovat tak, že se vytváří čtyři  $\sigma$ -vazby. [15, 16]



Obrázek 2.1: Model orientace hybridních orbitalů  $sp$  (a),  $sp^2$  (b) a  $sp^3$  (c) [17].

Mezi dvěma atomy uhlíku mohou být  $\pi$ -vazby lokalizované nebo delokalizované. Delokalizované vazby se rozprostírají mezi dvěma a více atomy. Příkladem je molekula benzenu  $C_6H_6$ , která z atomů uhlíku v hybridním stavu  $sp^2$  vytváří planární šestiúhelník s vazebnými úhly  $120^\circ$ . Atomy uhlíku jsou zde vázány se dvěma sousedícími atomy uhlíku a atomem vodíku  $\sigma$ -vazbami. Zbývající uhlíkové orbitály  $2p_z$  jsou orientovány kolmo na rovinu šestiúhelníka, přičemž se tyto každé dva sousední orbitály překrývají, čímž vznikají delokalizované molekulární orbitály rozptřené po celém šestiúhelníku. Výsledný oblak  $\pi$ -elektronů vzniká superpozicí orbitalů. Dochází tak k rovnoměrnému rozdělení  $\pi$  elektronového oblaku mezi uhlíkovými atomy benzenové molekuly. [16]

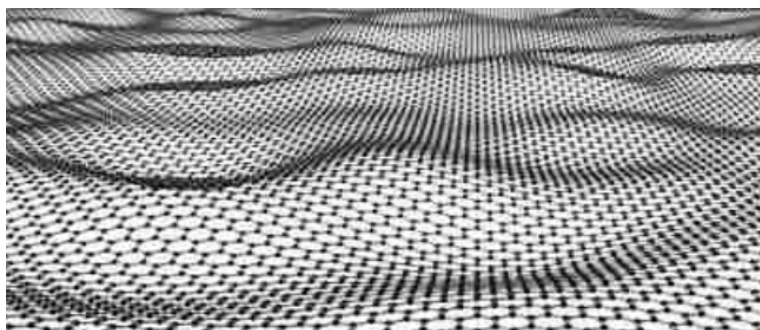
## 2.2 Uhlíkaté materiály

Uhlíkaté materiály můžeme rozdělovat podle mnoha hledisek. Krystalické uhlíkaté materiály se vyznačují uspořádanou strukturou na dlouhou vzdálenost. Naproti tomu je amorfní uhlíkatý materiál, který je uspořádaný na krátkou vzdálenost ale neuspořádaný na vzdálenost dlouhou. Vyskytují se také přechodové formy s různým stupněm krystalické uspořádanosti. Alotropické formy uhlíku jsou pak strukturní modifikace krystalického elementárního uhlíku. Jedná se o zvláštní případ polymorfie, protože jde o změnu struktury jediného prvku, ne sloučeniny. Alotropické modifikace se vzájemně odlišují strukturou a

fyzikálními vlastnostmi, vlastnosti chemické zůstávají podobné. Tradičními alotropy uhlíku jsou grafit a diamant. Do skupiny amorfního uhlíku můžeme řadit lesklý uhlík, aktivní uhlík nebo uhlíkaté saze. Vzhledem k zaměření práce bude dále věnována pozornost grafenu, nanotrubičkám a uhlíkatým sazím. [18]

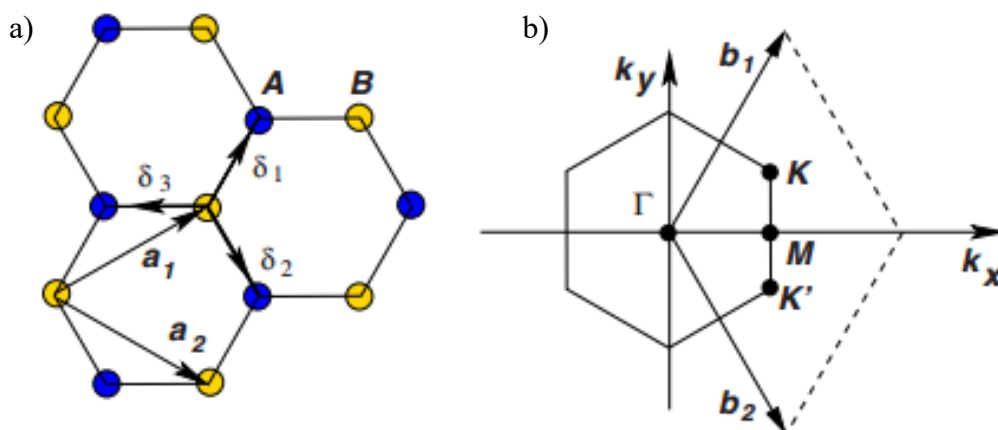
### 2.2.1 Grafen

Grafit je vrstevnatý šesterečný materiál, jehož vrstva o tloušťce jednoho atomu se nazývá grafen. Hybridizace grafenu je  $sp^2$  a na vazbě se tedy podílejí 3 elektrony, čímž materiál získává pevnost. Zbývající elektron v orbitalu  $2p_z$  poskytuje grafenu vodivé vlastnosti.



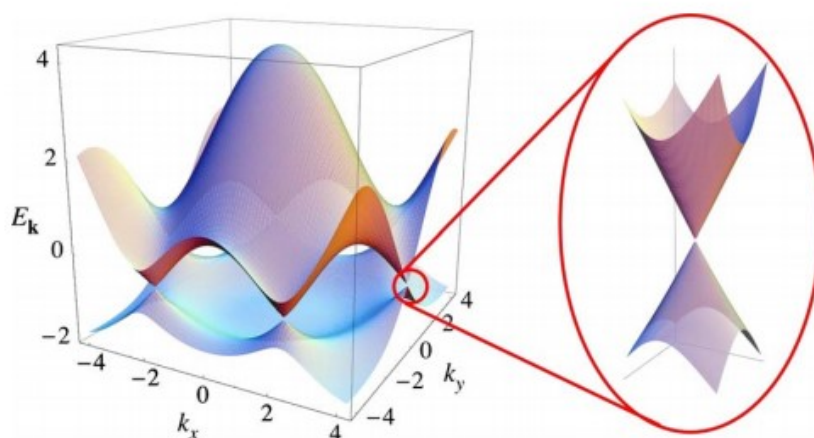
Obrázek 2.2: Zvlnění povrchu grafenové struktury.[19]

Tento 2D krystal může existovat jen díky silným přitažlivým silám mezi atomy, v opačném případě by došlo k rozpadu vazeb vlivem tepelných vibrací. Mírné zvlnění grafenové struktury ve směru kolmém na vrstvu také napomáhá stabilizaci (Obrázek 2.2).



Obrázek 2.3: *Hexagonální mřížka grafenu v reálném prostoru, která obsahuje dva atomy uhlíku (A a B) na elementární buňku (a). Odpovídající Brillouinova zóna v reciproké mříži (b) [20].*

Grafenová mřížka v reálném prostoru může být v jednotkové buňce popsána dvěma trojúhelníkovými mřížkami s uhlíkovým atomem A nebo B (Obrázek 2.3a). Obě mříže jsou nezávislé a vedou ke vzniku dvou typů energiových pásem. Tyto pásma se protínají na krajích Brillouinovy zóny v bodech vysoké symetrie, které se nazývají Diracovy body (dle Obrázku 2.3b K a K'). Těchto degenerovaných stavů energie je v grafenu šest a dochází v nich k symetrii mezi valenčním a vodivostním pásem. Jde o oblast, kde má pás vlivem disperze energie kuželovitý tvar, jak je uvedeno na Obrázku 2.4. Fermiho hladina se nachází přímo v místě průniku valenčního a vodivostního pásu. Zakázaný pás je zde nulový, což vysvětluje mimořádné vodivé vlastnosti grafenu. [20, 21]

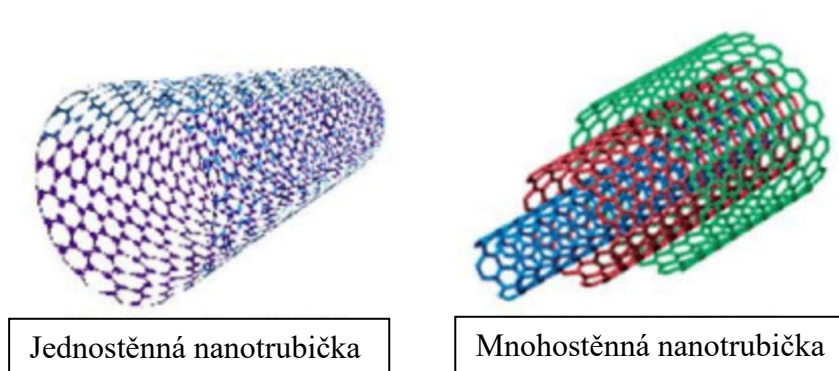


Obrázek 2.4: *Schéma pásové struktury grafenu s vyznačeným okolím Diracova bodu. [20]*

Oxidovaný grafen může být připraven oxidací grafitu pomocí manganistanu draselného, dusičnanu sodného či koncentrované kyseliny sírové. Tato metoda je známá jako Hummerova metoda a byla vyvinuta v 60. letech minulého století. Je to stále běžně používaná příprava v průmyslu i jako spolehlivý způsob výroby velkého množství grafitového oxidu. Oxidovaná monoatomární vrstva se pak odlupuje ve formě drobných šupinek – oxidovaného grafenu (GO). [22, 23]

### 2.2.2 Uhlíkaté nanotrubičky

Jedna nebo více grafenových vrstev stočených do válce tvoří nanotrubičku (CNT – z angl. *Carbon Nanotube*). Taková molekula je bezešvá s otevřeným či uzavřeným koncem. Podle počtu soustředných uhlíkových vrstev ve tvaru válce můžeme rozlišovat nanotrubičky jednostěnné (SWCNT – z angl. *Single Walled Carbon Nanotube*) anebo nanotrubičky mnohostěnné (MWCNT – z angl. *Multi Walled Carbon Nanotube*), které jsou tvořeny několika uspořádanými jednostěnnými nanotrubičkami.



Obrázek 2.5: *Model SWCNT a MWCNT.* [24]

Připravit uhlíkaté nanotrubičky lze mnoha způsoby. Těmi nejpoužívanějšími způsoby mohou být: příprava pomocí obloukového výboje mezi uhlíkovými elektrodami, laserová ablace uhlíkového terče nebo příprava prostřednictvím chemické depozice z plynné fáze.

Metoda chemické depozice z plynné fáze (CVD, z angl. *Chemical Vapour Deposition*) je v porovnání s ostatními metodami výroby CNT technologicky a ekonomicky příznivější, protože využívá nižších teplot a vyšších tlaků. Jde o chemický proces, kdy je substrát vystaven účinkům jednoho nebo více těkavých uhlíkových prekurzorů ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ). Prekurzory na povrchu substrátu reagují mezi sebou nebo se rozkládají za vzniku požadovaného materiálu. Při procesu musí být přítomen katalyzátor (například Fe nebo Co) a reakční systém by měl být v rozsahu teplot 450-1150 °C. Reakční čas je v řádu několika sekund až jednotek hodin. [25, 26, 27]

### 2.2.3 Uhlíkaté saze

Uhlíkaté saze představují mnoho typů jemných uhlíkatých částic, které vznikají při dehydrogenaci uhlovodíků. Nachází široké využití v průmyslu jako plnivo ke zlepšení mechanických, elektrických a optických vlastností materiálu, ve kterém je dispergován. Příprava sazí je možná mnoha způsoby. Průmyslově například termickou dekompozicí zemního plynu, částečným spalováním zemního plynu nebo částečným spalováním olejových kapiček. Laboratorně může být připraven laserovou ablací grafitu, při které vzniká velké množství typů uhlíku s rozdílnými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. [28]

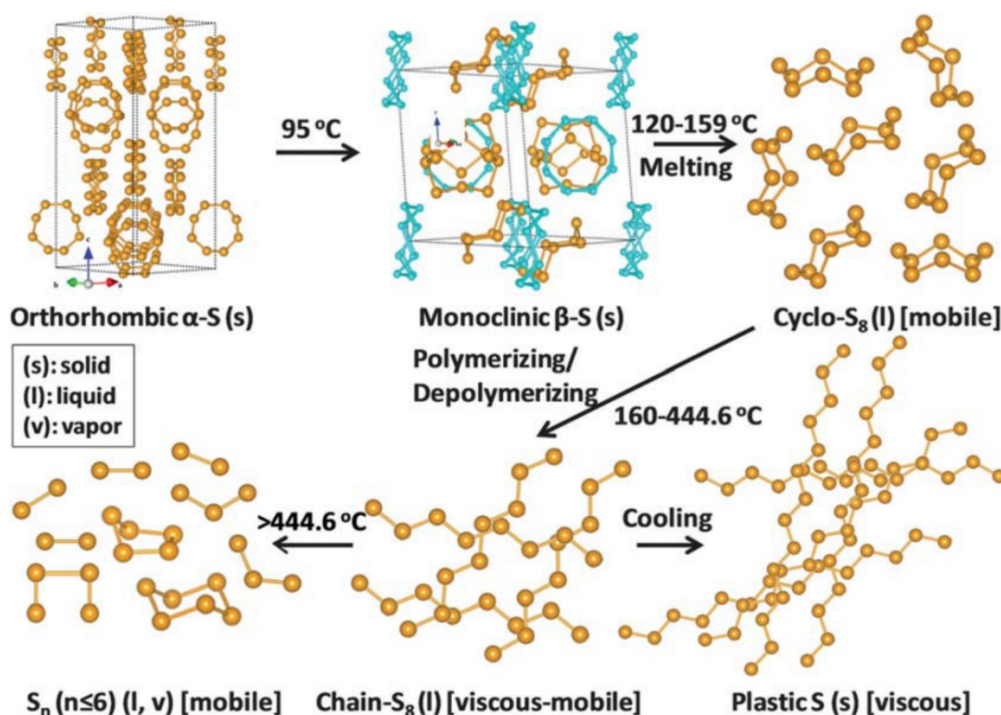
Vlastnosti sazí závisí na způsobu výroby a jejich klasifikace probíhá podle metody výroby nebo zamýšlené aplikace. Za hlavní charakteristiky sazí jsou považovány jemnost, struktura a mezerovitost. Plocha povrchu sazí je obecně přístupnější ve srovnání s jinými formami uhlíku. [29]

### 3 Síra a její použití v Li-S bateriích

#### 3.1 Síra a její vlastnosti

Síra je nekovový chemický prvek patřící do VI. A skupiny mezi tzv. chalkogeny, které obsahují 6 valenčních elektronů. Její barva je žlutá a poměrně ve velkém množství je zastoupena v přírodě. Elektrická vodivost  $5 \cdot 10^{-16} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  definuje síru jako dobrý elektrický izolant.

Elementární síra se může vyskytovat v mnoha krystalických a molekulárních/polymerních formách. Nejběžnější síra ( $\alpha$ -S) má orthorombickou mřížku, molekulární vzorec  $\text{S}_8$  a je za pokojové teploty stabilní. V případě, že je  $\alpha$ -S zahřata na teplotu  $95,5^\circ\text{C}$ , tak pomalu přechází na mřížku monoklinickou, tedy  $\beta$ -S. Bod tání monoklinické síry je  $118,7^\circ\text{C}$ . Kolem toho bodu tání se síra nachází v cyklické formě  $\text{S}_8$ . Při zahřátí nad  $444,6^\circ\text{C}$  začíná síra vřít. Mezi teplotami  $118,7^\circ\text{C}$  a  $444,6^\circ\text{C}$  síra polymeruje, přičemž dochází ke změně viskozity s maximem kolem teploty  $186\text{--}188^\circ\text{C}$ . Do  $444,6^\circ\text{C}$  se síra vyskytuje v molekulární formě  $\text{S}_8$  a se zvýšením teploty disociuje na  $\text{S}_6/\text{S}_4$  formu ( $600\text{--}800^\circ\text{C}$ ), pára nad  $800^\circ\text{C}$  obsahuje  $\text{S}_2$  a až při teplotě nad  $1800^\circ\text{C}$  se síra vyskytuje v atomární formě S. Fázové změny schematicky popisuje Obrázek 3.1. [30]



Obrázek 3.1: Schéma fázové přeměny síry. [30]

Z roztavené síry je také možné získat  $\gamma$ -síru, která má vyšší hustotu a rozkládá se při pokojové teplotě. Modifikace  $\alpha$ -S,  $\beta$ -S a  $\gamma$ -S jsou dosud nejlépe charakterizované fáze síry. [31]

### 3.2 Použití síry v Li-S bateriích

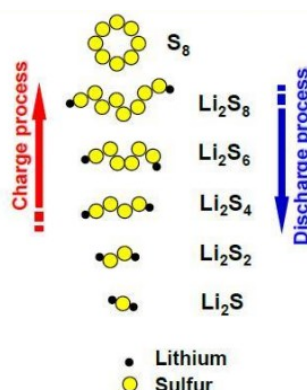
Lithium iontové baterie jsou v posledních 20 letech intenzivně studovány. Snahou výzkumu je docílit vysoké hodnoty energie, vysokého provozního napětí a nízkou rychlost samo vybíjení. V tomto smyslu je síra jako materiál katody velmi perspektivní materiál. Teoretická kapacita síry je 1672 mAh/g a v důsledku její nízké hmotnosti je její teoretická specifická výkonová kapacita 2600 Wh/kg. [32, 33]

Z pohled elektrochemie je průběh reakce na sírové katodě popsán rovnicí (1):



Během redoxní reakce dochází ke vzniku přechodových polysulfidových forem  $\text{Li}_2\text{S}$  z nichž některé jsou silně rozpustné v roztoku elektrolytu. Jejich rozpouštění vede ke ztrátě materiálu elektrody. Během několika cyklů tak dochází k rychlému poklesu kapacity. Polysulfidy rozpouštěné v elektrolytu navíc mohou migrovat směrem k lithiové anodě a reagovat s ní. Produktem reakce je nerozpustná pasivující vrstvička na povrchu anody, která dále degraduje vlastnosti baterie. [30, 32, 33, 34]

Řešením výše zmíněných problémů by mohlo být fixování síry do porézní struktury uhlíkových materiálů, použití polymerního elektrolytu místo kapalného nebo potahováním síry vodivými polymery. [34]



Obrázek 3.2: *Proces lithiace elementární síry.* [34]



## **II PRAKTICKÁ ČÁST**

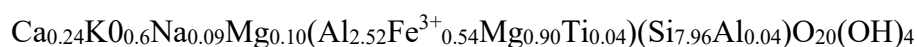
## 4 Příprava jílového materiálu

V rámci praktické části byla provedena mechanická modifikace 4 vzorků jílu a to: montmorillonitu (MMT), montmorillonitu – OCMA (OCMA), vermikulitu (Ver) a jeho sodné formy (NaVer) spolu se sírou (S). Dále byly vytvořeny dvě skupiny vzorků, které se buď mísily s uhlíkatým materiálem - uhlíkaté saze (CB), nanotrubičky (CNT), grafen (GRN), nebo nemísily. V další části byla provedena interkalace jílu sírou s uhlíkatým materiálem nebo bez něj. Postup přípravy a charakterizace vzorků jsou popsány v následujících kapitolách.

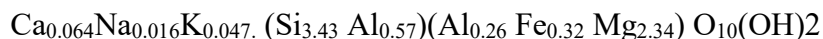
### 4.1 Materiál a jeho vlastnosti

Pro potřeby diplomové práce byl použit tento materiál:

Přírodní minerál montmorillonit (MMT) z lokality Ivančice, Česká republika, s obecným krystalochemickým vzorcem:



Přírodní Vermikulit (Ver), Brazílie, s obecným krystalochemickým vzorcem:



Monoionní sodná forma přírodního vermikulitu (NaVer) s krystalochemickým vzorcem:



Přírodní montmorillonit OCMA, s obecným krystalochemickým vzorcem:



Uhlíkaté saze (CB) prodávané pod komerčním názvem Black Pearls 2000 (Cabot) se vyznačují velmi jemnou velikostí částic, mimořádně vysokým specifickým povrchem a extrémně uspořádanou strukturou. Saze byly zpracovány v peci určené pro aplikace vyžadující vynikající vodivost a dobré fyzikální vlastnosti. [21]

Uhlíkaté nanotrubičky (CNT) od firmy Nanocyl s komerčním názvem NC7000 byly připraveny prostřednictvím katalytické depozice par uhlíku (CVD). Z pohledu strukturního uspořádání se jedná o MWCNT se stabilními mechanickými, fyzikálními i optickými

## **Příprava jílového materiálu**

---

vlastnostmi. Mezi tyto vlastnosti patří vysoká elektrická vodivost, odvod a rozptyl tepla při zátěži, odolnost vůči vznícení, stabilita vůči UV záření. Výrobce deklaruje průměr CNT 1 nm, průměrnou délku 1,5  $\mu\text{m}$ , čistotu 99% a velikost specifického povrchu 250-300  $\text{m}^2/\text{g}$ . [20]

Grafen (GRN) byl pořízen od firmy Abalonyx, Norsko, distribuovaný pod obchodním názvem Graphene oxide flakes, 1 g. Prášek grafenu je připravený Hummerovou oxidační metodou a lze jej snadno dispergovat. [22]

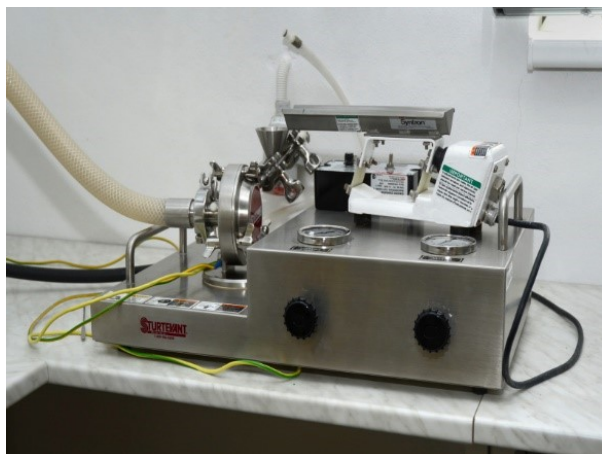
Síra byla použita od firmy Mach chemikálie, Česká republika, s deklarovanou čistotou 98%. [23]

### **4.2 Příprava jílové směsi**

Výchozí jíly MMT, OCMA, Ver byly rozemlety v tryskovém mlýně (Sturtevant Micronizer, podávací vs pracovní tlak 50:50 psi), čímž bylo dosaženo velikosti částic materiálu kolem 40  $\mu\text{m}$ . Všechny vzorky jílu byly přesítovány přes síto s velikostí oka 40  $\mu\text{m}$ , aby byly velikostně sjednoceny.

Jemný jílový materiál byl smíchán se sírou nebo směsí síry a uhlíkatého materiálu vždy v poměru 9:1. Na analytických vahách (Ohaus, s přesností na 3 desetinná místa) bylo naváženo a poté smícháno 4,5 g jílu s 0,5 g S/S + uhlíkatý materiál. Dvousložkový systém síra a uhlíkatý materiál byl před namícháním s jílem homogenizován v tryskovém mlýně za stejných mlecích podmínek jako jílový základ. V 0,5 g síry s uhlíkatým materiálem (saze, nanotrubičky, grafen) bylo vždy 6 hm. % zastoupení uhlíku. Přestože zastoupení uhlíku v jílové směsi činilo pouze 0,06 hm. %, tak bylo možné pozorovat změnu barvy na šedočernou. Přídavek síry k jílu barvu příliš neovlivnil a vzorek zůstal světle šedý.

Namíchaná směs byla homogenizována v kulovém mlýně (Fritsch, Pulverisette 7) po dobu 5 min. Mletí probíhalo v achátových nádobách o objemu 50 ml s mlecími koulemi o průměru 1,3 cm a rotační rychlostí 500 rpm. Tímto byly vzorky připraveny k interkalaci. Vzorková báze se zavedeným značením vzorků a popisem mechanických úprav je v Tabulce 4.1. [24]



Obrázek 4.1 : *Vertikální tryskový mlýn Sturtevant pro suché mletí. [30]*

### 4.3 Interkalace jílového materiálu

Pro potřeby interkalace byl odvážen 1 g vzorku a kvantitativně přenesen do odvažovačky se zabroušeným víčkem. Poté byly vzorky MMTS, MMTSGRN, VerS, VerSCNT, NaVerS, NaVerSCB, OCMAS a OCMASCB zahřívány po dobu 4 h v sušárně na 110°C. Se stejnými vzorky proběhla interkalace také po dobu 4 hodin, ale za vyšší teploty - 170°C. Byla použita sušárna Memmert UNE 300 s nenucenou cirkulací vzduchu a maximální teplotou ohřevu 260°C. Po vychladnutí byly všechny vzorky z odvažovaček přeneseny do uzavíratelných špiček a pečlivě popsány, čímž byly připraveny pro analýzu.

## Příprava jílového materiálu

Tabulka 4.1: *Charakteristiky připravených vzorků.*

Vzorek	Složení	Mechanické modifikace
MMTS	Montmorillonit, S (10 hm%)	MMT-jet mill, MMTS-kulový mlýn
MMTSCB	Montmorillonit, S (9,94 hm%), CB (0,06 hm%)	MMT-jet mill, SCB-jet mill, MMTSCB-kulový mlýn
MMTSCNT	Montmorillonit, S (9,94 hm%), C nanotrubičky (0,06 hm%)	MMT-jet mill, SCNT-jet mill, MMTSCNT-kulový mlýn
MMTSGRN	Montmorillonit, S (9,94 hm%), grafen (0,06 hm%)	MMT-jet mill, MMTSGRN-kulový mlýn
OCMAS	OCMA-bentonit, S (10 hm%)	OCMA-jet mill, OCMAS-kulový mlýn
OCMASCB	OCMA-bentonit, S (9,94 hm%), CB (0,06 hm%)	OCMA-jet mill, OCMASCB-kulový mlýn
OCMASCNT	OCMA-bentonit, S (9,94 hm%), C nanotrubičky (0,06 hm%)	OCMA-jet mill, OCMASCNT-kulový mlýn
OCMASGRN	OCMA-bentonit, S (9,94 hm%), grafen (0,06 hm%)	OCMA-jet mill, OCMASGRN-kulový mlýn
VerS	Vermikulit, S (10 hm%)	Ver-jet mill, VerS-kulový mlýn
VerSCB	Vermikulit, S (9,94 hm%), CB (0,06 hm%)	Ver-jet mill, VerSCB-kulový mlýn
NaVerS	Vermikulit-sodná forma, S (10 hm%)	NaVerS-kulový mlýn
NaVerSCB	Vermikulit-sodná forma, S (9,94 hm%) CB (0,06 hm%)	NaVerSCB-kulový mlýn
SGRN	S (94 hm%), GRN (6 hm%)	SGRN-jet mill
SCNT	S (94 hm%), CNT (6 hm%)	SCNT-jet mill
SCB	S (94 hm%), CB (6 hm%)	SCB-jet mill
S	S (100 hm%)	Jet mill
CB	CB (100 hm%)	Bez úpravy
CNT	CNT (100 hm%)	Bez úpravy
GRN	GRN (100% hm%)	Bez úpravy

## 5 Výsledky a diskuze

Studovaný materiál je charakterizovaný pomocí rentgenové difrakční analýzy, skenovacího elektronového mikroskopu, měření velikosti částic a měření elektrických vlastností. Difrakční analýza byla použita ke zjištění struktury připraveného vzorku se zaměřením na fázové složení síry. Povrch vzorku byl popsán pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Z elektrických vlastností byla sledována elektrická vodivost a permitivita. Měření velikosti částic byla získána informace o distribuci velikosti částic.

### 5.1 Distribuce velikosti částic

Distribuce velikosti částic (PSD – Partical Size Distribution) je měřena pomocí laserového analyzátoru velikosti částic. Tato metoda je založena na vyhodnocování rozptylu viditelného světla a v současnosti představuje jeden z progresivních způsobů charakterizace zrnitostního složení partikulárních látek, který je schopný analyzovat částice s velikostí od 0,01  $\mu\text{m}$  do 2 mm. Práškové vzorky jsou přeneseny do nádoby s míchadlem, která je navíc vybavena ultrazvukovým zdrojem pro lepší dispergaci. Z nádoby je vzorek odčerpán do průhledné kyvety, na kterou je kolmo nasměrován laserový paprsek. Laserový paprsek je rozptylován částicemi v kyvetě a poté snímán jako difrakční obrazec mnohakanálovým detektorem. Výstupem měření je distribuční křivka spolu s tabulkou udávající objemový obsah jednotlivých frakcí. Pro analýzu je potřeba přibližně 2-5 ml vzorku. Analyt charakterizují parametry: Medián – hodnota rozděluje výsledky seřazené dle velikosti na dvě stejně početné poloviny (je uprostřed), Průměr – střední velikost, Modus – hodnota s nejvyšším zastoupením (nejvyšší hodnota píku), Span – hodnota určující přesnost měření (pro přesné měření by se měla být okolo 2). [18]

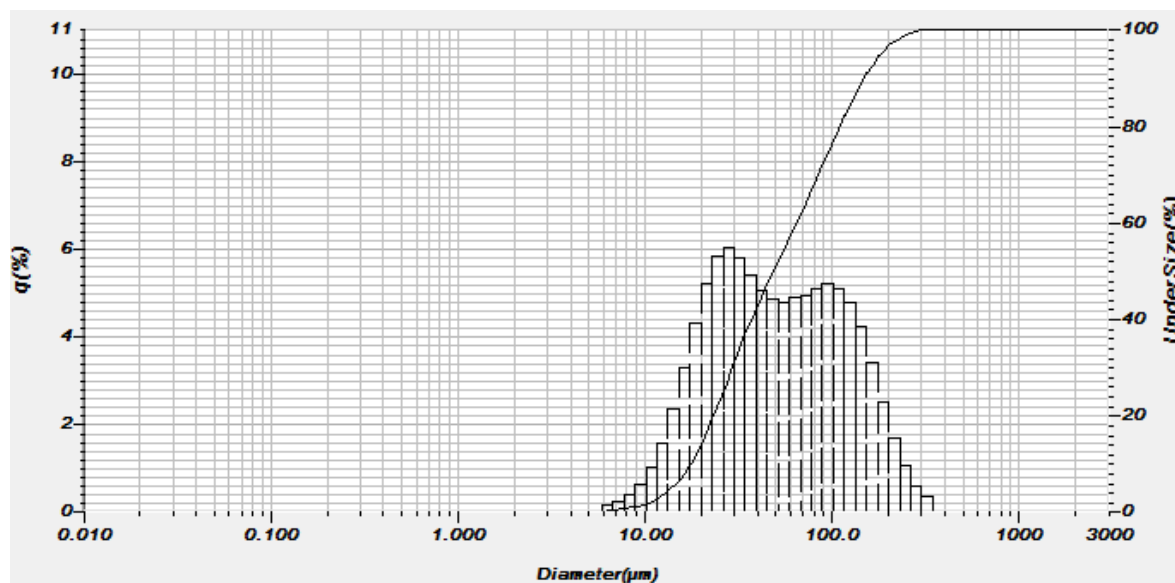
Vstupní analýza pomocí laserového analyzátoru velikosti částic HORIBA LA-950 byla provedena u vzorků S, CB a SCB. Byla použita komerčně dostupná síra (98%, Mach chemikálie) ve fázi  $\alpha$ -S. Výsledky měření jsou uvedeny v Tabulce 5.1 a na Obrázku 5.1 - 5.3.

## Výsledky a diskuze

Tabulka 5.1: *Statistické shrnutí výsledků.*

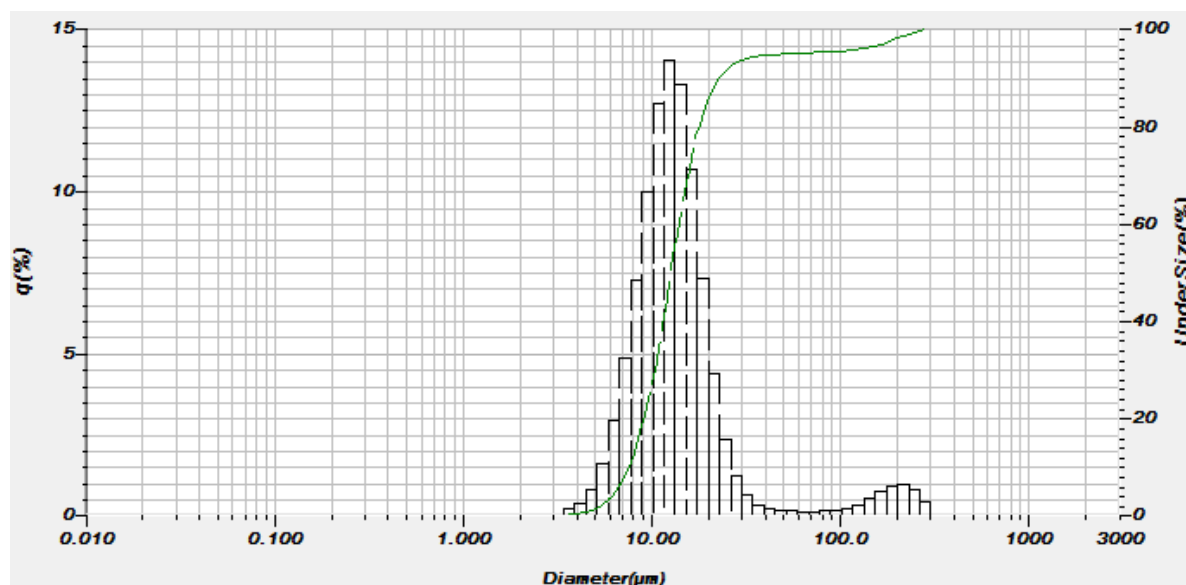
Název	Medián [ $\mu\text{m}$ ]	Průměr [ $\mu\text{m}$ ]	Modus [ $\mu\text{m}$ ]	Span
S	48,9	69,1	27,9	2,6
CB	12,6	22,13	12,4	1,2
SCB	5,8	10,7	6,2	1,1

Jak je patrné z naměřených hodnot, nejvyšší medián velikosti částic z měřených vzorků odpovídá síře a je 48,9  $\mu\text{m}$ . Ve srovnání se směsí SCB, která odpovídá mediánu 5,8  $\mu\text{m}$ , jde o relativně velký rozdíl, který může být způsoben aglomerací částic čisté síry. Tomuto vysvětlení nasvědčuje také bimodální distribuce částic síry (Obrázek 5.1). Maximální hodnoty střední velikosti (průměr) částic a nejvyššího píku (modus) byly naměřeny taktéž u síry. Medián velikosti částic uhlíkatých sazí odpovídá hodnotě 12,6  $\mu\text{m}$  a stejně jako průměr (22,13  $\mu\text{m}$ ) a modus (12,4  $\mu\text{m}$ ) vykazují vyšší hodnoty ve srovnání se směsí SCB. Směs SCB vykazuje menší velikost částic ve srovnání s S a CB v čistém stavu. Přesnost měření podle hodnoty Span je dostačující.



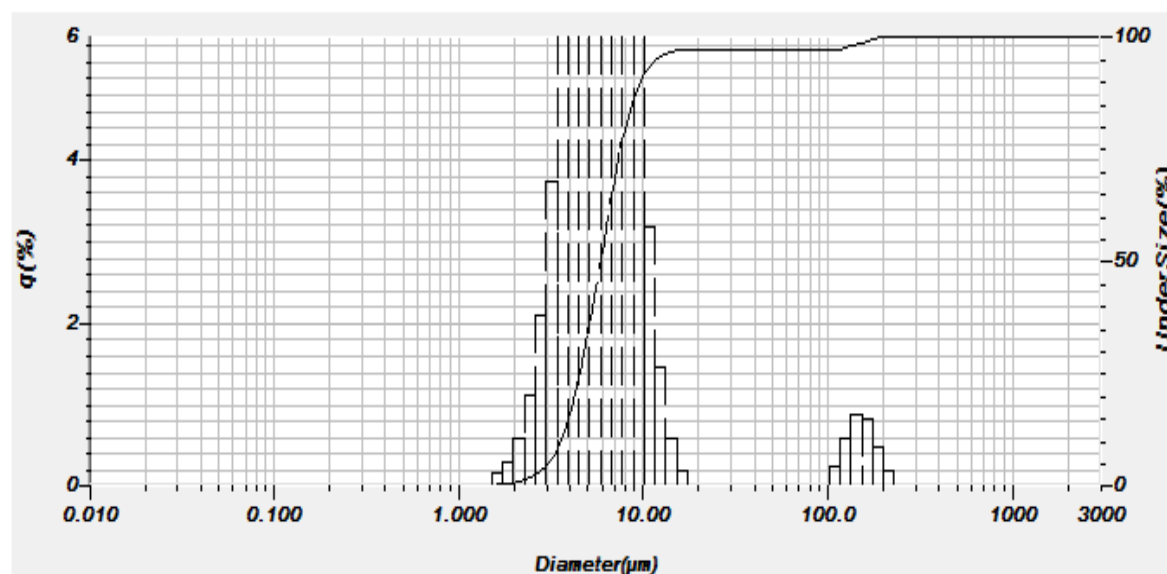
Obrázek 5.1: *Distribuce velikosti částic S.*

Na distribuční křivce vzorku S (Obrázek 5.1) lze pozorovat dva dominantní píky s maximy 27,9  $\mu\text{m}$  a 95  $\mu\text{m}$ .



Obrázek 5.2: Distribuce velikosti částic CB.

Na Obrázku 5.2 lze pozorovat výrazný pík s maximem 12,4  $\mu\text{m}$  a velmi malý pík s velikostí částic okolo 290  $\mu\text{m}$ . Menší pík je pravděpodobně způsoben aglomerací částic.



Obrázek 5.3: Distribuce velikosti částic SCB.

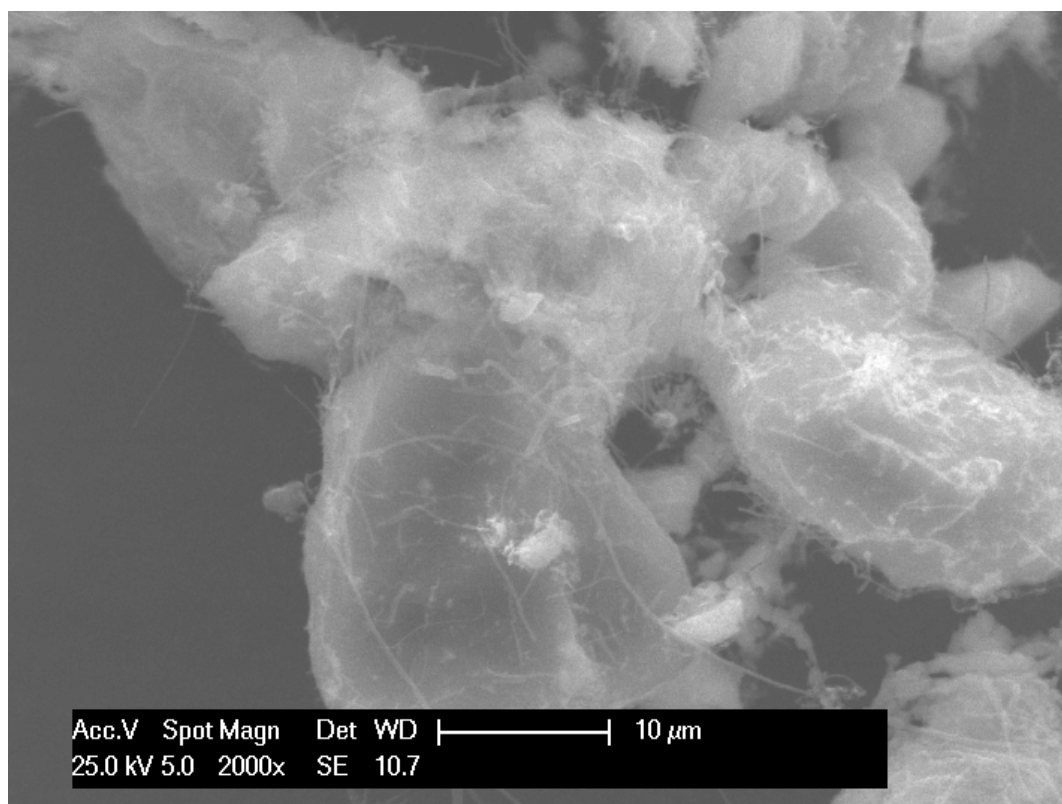
Z Obrázku 5.3 je patrný velký pík s maximem velikosti částic 6,2. Nevýrazný pík s maximem okolo 150  $\mu\text{m}$  je pravděpodobně způsoben aglomerací S, CB a SCB.



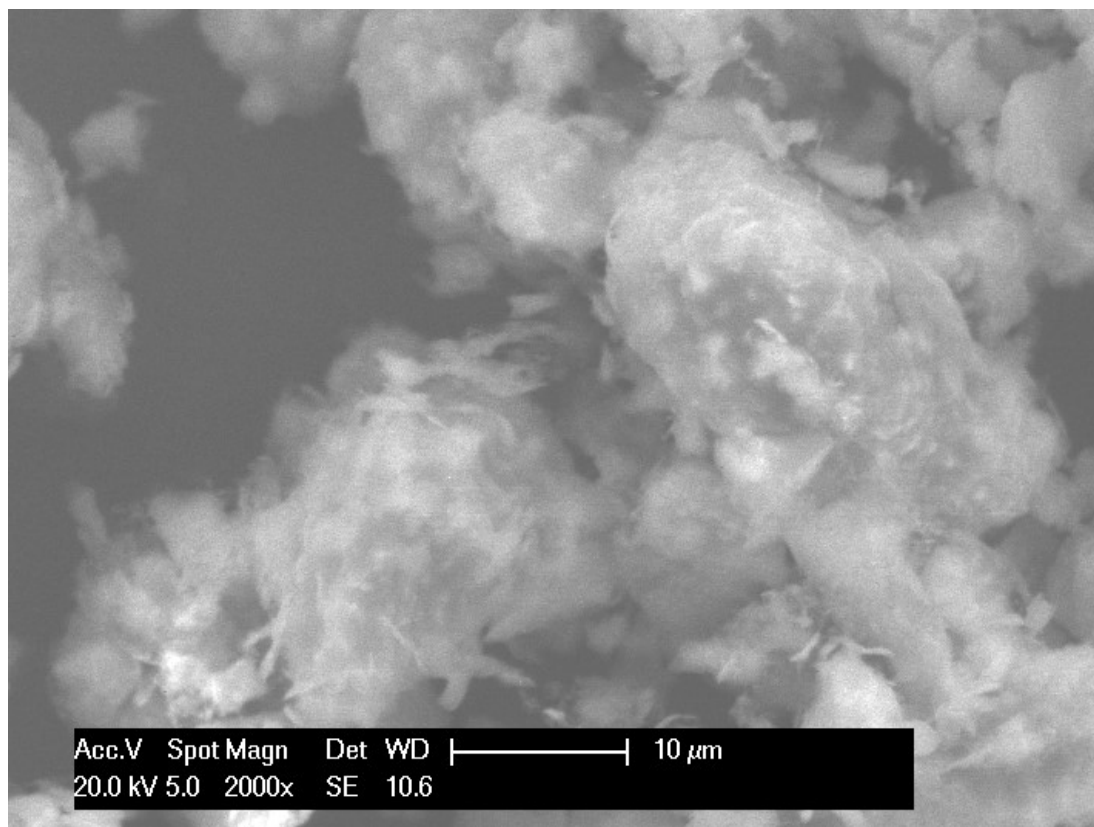
### 5.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Analýza pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (nebo také rastrovacího mikroskopu) byla provedena na přístroji PHILIPS XL-30 s rentgenovým spektrometrem EDAX. Toto zařízení umožňuje sledování povrchu materiálu s rozlišením až 3,5 nm (při urychlovacím napětí 30 kV). Pro analýzu morfologie povrchu byl použit detektor sekundárních elektronů, které byly emitovány preparátem po interakci s primárním svazkem elektronů. Primární svazek elektronů je zaměřen do jednoho bodu a postupným skenováním řádek po řádku vytváří výsledný obraz. Rentgenový spektrofotometr EDAX slouží k detekci charakteristického RTG záření a poskytuje informaci o chemickém složení i kvantitativním zastoupení ve vzorku. [29]

Na Obrázku 5.4 lze pozorovat velké zaoblené částice síry, které obklopují drobné vlásky mnohovrstevných nanotrubiček. Nízké zastoupení nanotrubiček na snímku odpovídá šesti hmotnostním procentům. MWCNT jsou výrazně světlejší vůči síře, což je způsobeno vyšší vodivostí materiálu. Trubičky jsou rovnoměrně rozmístěny na povrchu síry a vytvářejí tak jakousi souvislou síť.



Obrázek 5.4: SEM snímky povrchu SCNT (MWCNT).



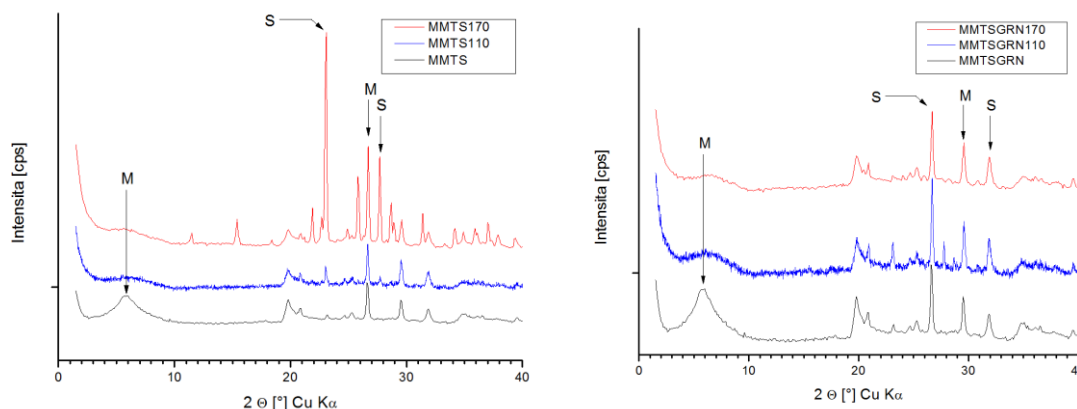
Obrázek 5.5: SEM snímky povrchu SGRN.

Povrch síry na Obrázku 5.5 je pokryt oxidovaným grafenem ve shlucích. GO se vyskytuje zejména v prohlubních na povrchu síry. I zde je uhlíkatý materiál vodivější, a tudíž světlejší v porovnání se sírou. Na obou obrázcích lze pozorovat částice síry o velikostech desítek  $\mu\text{m}$ , což koresponduje s výsledky PSD.

### 5.3 Rentgenová difrakční analýza

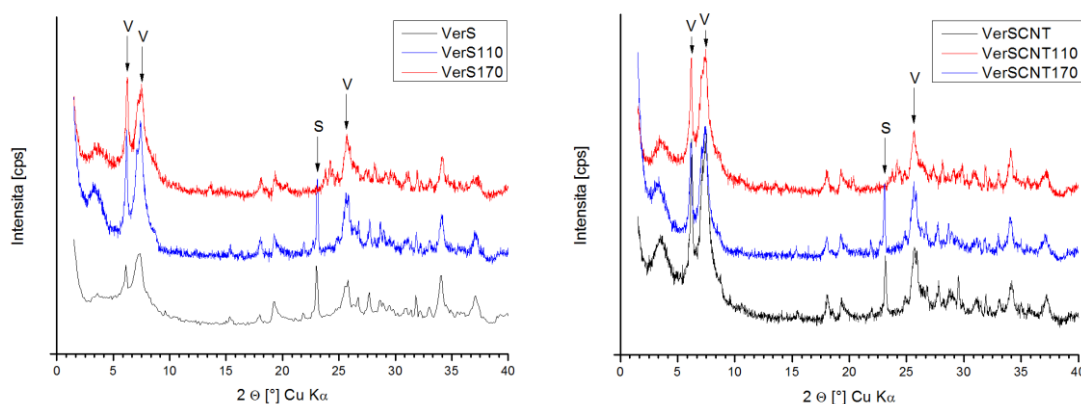
Měření bylo provedeno na difraktometru Rigaku Ultima IV (Japonsko) v Bragg-Bretanově usprádnění. Jako zdroj záření byla použita měděná lampa o charakteristické vlnové délce  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$  a scintilační detektor. Veškeré rentgenové difrakční analýzy byly provedeny za konstantních podmínek napětí 40 kV a proudu 40 mA po dobu 2100 s.

Rentgenovou difrakční analýzou byly proměřeny vzorky MMTS, MMTSGRN, VerS, VerSCNT, NaVerS, NaVerSCB, OCMAS a OCMASCB. Každý vzorek je vynesena v závislosti na tepelné úpravě, přičemž jsou porovnány vzorky s uhlíkatým materiálem a bez něj.



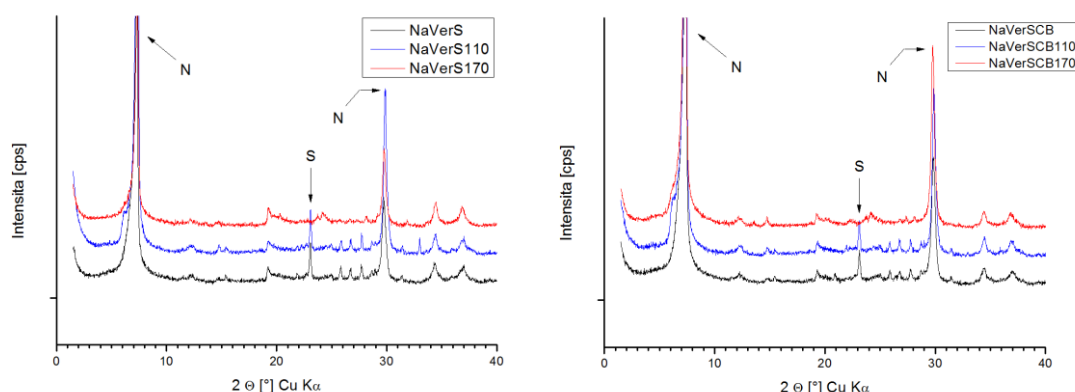
Obrázek 5.6: Rentgenové záznamy MMTS a MMTSGRN bez tepelné úpravy, po zahřátí na 110 °C a po zahřátí na 170 °C. M označuje montmorillonit a S síru.

RTG difrakční záznamy MMTS a MMTSGRN shodně vykazují první bazální reflexi montmorillonitu odpovídající mezivrstevní vzdálenosti  $d(001) = 1,552$  nm. V případě vzorku bez grafenu je však pík méně intenzivní a širší. Nejintenzivnější pík náleží u obou porovnávaných vzorků síře při úhlu  $2\theta = 23,1^\circ$  ( $d = 0,393$  nm). Tato difrakce vykazuje s rostoucí teplotou úpravy vzorku nárůst intenzity.



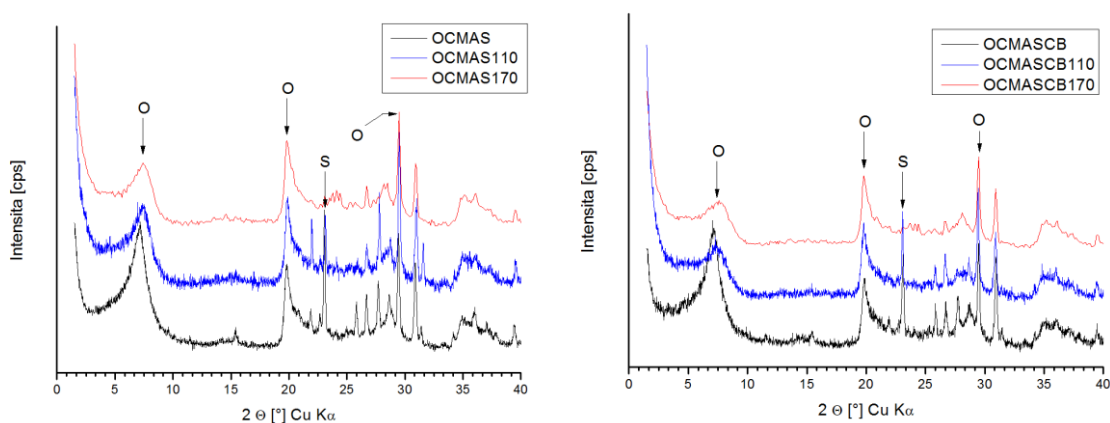
Obrázek 5.7: Rentgenové záznamy VerS a VerSCNT bez tepelné úpravy, po zahřátí na 110 °C a po zahřátí na 170 °C. V značí vermikulit a S síru.

Difraktogram vzorku VerS a VerSCNT na Obrázku 5.7 vykazuje intenzivní bazální reflexe vermikulitu s hodnotou mezivrstevní vzdálenosti  $d(002) = 1,431$  nm. Dále je přítomna také bazální reflexe s mezivrstevní vzdáleností  $d(002) = 1,212$  nm, která je v porovnání VerS a VerSCNT vyšší u vzorku s přídavkem CNT. Nejintenzivnější difrakce  $\alpha$ -síry odpovídá hodnotě mezivrstevní vzdálenosti  $d = 0,392$  nm.



Obrázek 5.8: Rentgenové záznamy NaVerS a NaVerSCB bez tepelné úpravy, po zahřátí na 110 °C a po zahřátí na 170 °C. N značí sodnou formu vermikulitu a S síru.

Difrakční záznam na Obrázku 5.8 označuje sodnou formu vermikulitu N a S síru. Tato směs s monoionní variantou vermikulitu byla vybrána, protože sodný vermikulit má zde velmi dobré až ideální uspořádání, a tím jde zřetelněji sledovat změny složky síry. Velmi intenzivní bazální difrakce s hodnotami mezivrstevní vzdálenosti  $d(002) = 1,223$  nm náleží vermikulitu. Intenzivní reflexe s hodnotou mezivrstevní vzdálenosti  $d = 0,392$  nm ukazuje na přítomnost  $\alpha$ -síry. Se zvyšováním teploty dochází redukci krystalinity síry a některé píky se zredukuji na minimum. Tento jev je sledován jak u vzorku se sírou i u vzorku obohaceného sazemi.



Obrázek 5.9: Rentgenové záznamy OCMAS a OCMASCB bez tepelné úpravy, po zahřátí na 110 °C a po zahřátí na 170 °C. O označuje montmorillonit OCMA a S síru.

Rentgenový záznam na obrázku 5.9 popisuje široký profil bazální reflexe montmorillonitu OCMA odpovídající  $2\theta = 7,4^\circ$  ( $d = 0,392$  nm). Byla prokázána přítomnost  $\alpha$ -síry podle reflexe odpovídající mezivrstevní vzdálenosti  $d = 0,454$  nm.

## Výsledky a diskuze

Porovnáním RTG difrakčních záznamů jílových vzorků s uhlíkatou složkou a bez, nedostáváme výrazný rozdíl ve výsledcích. Je tomu tak proto, že je uhlíkatá fáze v analyzovaných vzorcích zastoupena pouze v 0,06%, což je pod rozlišovací schopnost RTG metody. K podstatným změnám u vermikulitových směsí nedochází. U směsí s montmorillonity klesá intenzita první bazální difrakce s teplotou ohřevu, však poloha píku se výrazně nemění. Tato změna bude způsobená ovlivněním dehydratace/rehydratace montmorillonitu, kde síra bude snižovat schopnost montmorillonitu rehydratovat mechanismem obalení částic. V Tabulce 5.2 je uveden širší výčet známých fází síry s nejintenzivnějšími RTG reflexemi.

Tabulka 5.2: *Charakteristiky fází síry.*

Pojmenování	Vzorec	Krystalografická soustava	Prostorová grupa	2theta [°]	Mezirovinná vzdálenost d [nm]	Relativní intenzita
<b>delta-S</b>	S	Monoklinická	P21/n(14)	29.96	2.980	100.0
				18.36	4.828	82.3
<b>omega-S</b>	S	Neznámá	Neznámá	29.06	3.070	100.0
				22.09	4.020	100.0
<b>sulfur</b>	S	Trigonální	R-3m(166)	47.55	1.911	100.0
				56.08	1.638	53.3
<b>cyclo-hexasulfur</b>	S <sub>6</sub>	Trigonální	R-3(148)	22.82	3.893	100.0
				32.80	2.728	78.3
<b>Rosickyite low</b>	S <sub>8</sub>	Monoklinická	P21(4)	25.46	3.496	100.0
				27.03	3.296	98.3
<b>alfa-S</b>	S <sub>8</sub>	Orthorombická	Fddd(70)	23.24	3.824	100.0
				27.84	3.202	35.8
<b>cyclo-dodecasulfur</b>	S <sub>12</sub>	Orthorombická	Pnnm(58)	28.12	3.171	100.0
				19.74	4.493	88.5
<b>cyclo-18-sulfur</b>	S	Orthorombická	P212121(19)	19.87	4.464	100.0
				25.24	3.525	67.5
<b>beta-S</b>	S	Monoklinická	P21/c(14)	23.88	3.723	100.0
				25.10	3.545	100.0
<b>cyclo undecasulfur</b>	S	Orthorombická	Pca21(29)	21.36	4.157	100.0
				19.62	4.522	94.2
<b>gamma-S</b>	S	Monoklinická	P21/c(14)	32.83	2.726	100.0
				23.18	3.834	78.7

### 5.4 Měření elektrických parametrů

Cílem měření elektrických vlastností bylo zjistit vodivost  $\sigma$  a relativní permitivitu  $\epsilon_r$  vzorků z frekvenční závislosti. Proměřeny vzorky s tepelnou úpravou při teplotě 110 °C a bez ní. Elektrická síla mezi náboji se v látkovém prostředí zmenšuje. Míru tohoto zmenšení udává permitivita. Elektrická vodivost pak udává velikost elektrického proudu procházejícího vodičem při jednotkovém napětí na jeho koncích.

Působením elektrického pole na nevodivou látku, se začne materiál polarizovat. Ve střídavém elektrickém poli je závislost na úhlovém kmitočtu úzce spjata s elektrickými vlastnostmi sledovaného materiálu. Dielektrické vlastnosti směsných soustav se výrazně odlišují od dielektrických vlastností jednotlivých složek. Kompozity obsahující elektricky vodivé komponenty v závislosti na koncentraci vodivé složky, zpravidla vykazují vysokou vodivost. Elektrickou vodivost takového kompozitu ovlivňuje uspořádání vodivých nanočástic podle teorie perkolace. Zvyšování obsahu vodivých částic vede k postupnému zvyšování vodivosti až do chvíle, kdy se částice začínají dotýkat a vytváří tak makroskopickou síť vodivých řetězců a skokově vzroste vodivost materiálu. [25, 26, 27, 28]

Byla vytvořena speciální měřicí cela, která byla proměřena a kalibrována na sledování elektrických vlastností. Rozměry měřicí cely jsou 0,0089 x 0,0047 x 0,031 m s celkovým objemem  $1,29673 \times 10^{-6}$  m. Byl použit RLC měřič Hioki IM3536, který umožňuje měřit ve frekvenčním rozsahu 10 Hz – 1 MHz. Každý materiál byl měřen při šesti frekvencích v deseti cyklech. Pro každé měření bylo použito přibližně stejné množství vzorku. V následujících tabulkách (5.3 a 5.4) jsou ukázány naměřené hodnoty vodivosti a permitivity sledovaných vzorků.

## Výsledky a diskuze

Tabulka 5.3: Zpracované výsledky z deseti elektrických měření vzorků bez tepelných úprav.

	$\epsilon_r$ (-)	Sm. Odch.	$\sigma$ (S m <sup>-1</sup> )	Sm. Odch.
SCNT	59,39	0,76	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,36 \cdot 10^{-6}$
NaVerS	45,11	4,98	$1,54 \cdot 10^{-5}$	$2,04 \cdot 10^{-7}$
MMTS	10,37	0,04	$1,77 \cdot 10^{-7}$	$2,42 \cdot 10^{-9}$
MMTSCB	3,42	0,05	$1,33 \cdot 10^{-7}$	$2,22 \cdot 10^{-9}$
VerSCB	12,95	0,09	$7,03 \cdot 10^{-7}$	$6,41 \cdot 10^{-9}$
NaVerSCB	28,87	0,28	$6,05 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^{-7}$
OCMASCB	63,85	1,82	$1,58 \cdot 10^{-5}$	$1,34 \cdot 10^{-7}$

Z Tabulky 5.3 lze pozorovat, že nejvyšší míru vodivosti vykazuje vzorek SCNT  $\sigma = 1,1 \cdot 10^{-4}$  a nejnižší naopak vzorek MMTSCB  $\sigma = 1,33 \cdot 10^{-7}$ . Lepší vodivost vzorku s příměsí CNT lze vysvětlit symetrickým rozložením nanotrubiček, které spíše než jednotlivé částice sazí, vytvoří souvislou síť vodivých řetězců. Tento fakt podporuje také analýza SEM na Obrázku 5.4. Vzorek OCMASCB vyznačuje rovněž zvýšenou vodivost, kde je možné předpokládat dobrou homogenizaci směsi.

Tabulka 5.4: Zpracované výsledky z deseti elektrických měření zahříváné na 110 °C.

	$\epsilon_r$ (-)	Sm. Odch.	$\sigma$ (S m <sup>-1</sup> )	Sm. Odch.
NaVerS	4,09	0,03	$1,46 \cdot 10^{-7}$	$1,66 \cdot 10^{-9}$
OCMAS	12,35	0,06	$1,86 \cdot 10^{-6}$	$2,80 \cdot 10^{-8}$
MMTSCB	2,68	0,05	$4,06 \cdot 10^{-8}$	$1,85 \cdot 10^{-9}$
VerSCB	4,24	0,03	$1,16 \cdot 10^{-7}$	$2,10 \cdot 10^{-9}$
NaVerSCB	8,70	0,08	$9,06 \cdot 10^{-7}$	$1,45 \cdot 10^{-8}$
OCMASCB	3,57	0,03	$2,96 \cdot 10^{-7}$	$2,55 \cdot 10^{-9}$

Z měření elektrických vlastností v Tabulce 5.4. vykazuje maximální hodnotu vodivosti vzorek OCMAS a to  $\sigma = 1,86 \cdot 10^{-6}$  S m<sup>-1</sup> a nejnižší pak MMTSCB  $\sigma = 4,06 \cdot 10^{-8}$ . Měření elektrických parametrů byla uskutečněna pro sadu vzorků se sazezi z důvodu sledování rozdílů mezi jednotlivými jíly. Ohřevem vzorku nastalo viditelné sjednocení hodnot, je však vidět, směsi s MMT a CB mají nižší permitivitu oproti VER s CB.

### Závěr

Cílem práce je realizovat a zhodnotit interkalovaný materiál, který by měl předpoklady pro využití jako elektroda v Lithium iontových bateriích. Zvolené jíly skupiny smektitů a vermikulitů, byly obohaceny uhlíkatými částicemi s variabilní dimenzí a typem. V první řadě lze konstatovat, že byl úspěšně připraven směsný materiál jílu, síry a případně uhlíku v procesu interkalace. Připravené vzorky jsou stabilní a použitelné pro další testování a aplikace.

Provedené charakterizace interkalovaného materiálu ukázaly, že připravené vzorky jsou málo krystalické (kapitola 5.3) a vlivem teploty se v nich nevytváří žádná nová krystalinita materiálu (kapitola 5.3). Bylo zjištěno, že vznik dalších forem síry, které by narušovaly funkci katody, nebyly ve studovaném teplotním rozsahu sledovány. Z pohledu vodivých vlastností byl připraven materiál na přelomu polovodiče a izolantu (kapitola 5.4). Uhlíkaté nanočástice zlepšují vodivost síry i celé směsi s jílovým materiálem.

Na studiu vlivu teploty při interkalaci síry bylo ukázáno, že vermikulitový základ se sledovatelně nemění v průběhu teplotního zatěžování a síra neovlivňuje strukturu minerálu. Montmorilonit dehydratuje a ve směsi se sírou má sníženou možnost rehydratace. Po zahřátí nad 110°C vykazuje MMT s CB nižší permitivitu i vodivost ve srovnání s vermikulitem.

Pro elektrochemickou aplikaci by bylo nutné provést další testování směsi s různým zastoupením sledovaných složek, což by bylo vhodné pokračování této práce v rámci dalšího studia.



## Použitá literatura

- [1] VALÁŠKOVÁ, Marta. Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály. 2., dopl. a opr. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2014. ISBN 978-80-7204-886-1.
- [2] WEISS, Zdeněk a Miloš KUŽVART. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-0868-5.
- [3] ČECH BARABASZOVÁ, Karla. *Nanotechnologie a nanomateriály*. Ostrava: Tiskárna Schenk, 2006. ISBN 80-248-1210-x.
- [4] Systematická mineralogie - Jílové minerály: Jílové minerály. *Muzeum Mineral.cz* [online]. Jiří Drašnar, 2008 [cit. 2017-04-20]. Dostupné z: [http://muzeum.mineral.cz/mineralogie/ucebnice/system\\_min/s\\_4959.php](http://muzeum.mineral.cz/mineralogie/ucebnice/system_min/s_4959.php).
- [5] ČIČEL, Blahoslav - Ivan NOVÁK & Ivan HORVÁTH. (1981): Mineralógia a kryštalochémia ílov. Vyd. 1. Bratislava: Veda, 257 s.
- [6] KUŽVART M., WOLLER F. Geologie ložisek nerudných surovin. Univerzita Karlova v Praze, 1983.
- [7] KONTA, J. Keramické a sklářské suroviny. Univerzita Karlova, Praha, Česká Republika, 1982, 364 s.
- [8] PUFFR, Rudolf. *NANOKOMPOZITY POLYAMIDŮ S VRSTEVNATÝMI SILIKÁTY* [online]. 2010, , 138-146 [cit. 2017-04-8]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010\\_03\\_138-146.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_03_138-146.pdf).
- [9] MEUNIER Alain. Clays. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [10] VALÁŠKOVÁ, Marta a Gražyna SIMHA. Vermiculite: Structural Properties and Examples of the Use. *Clay Minerals in Nature - Their Characterization, Modification and Application* [online]. InTech, 2012 [cit. 2017-04-19]. DOI: 10.5772/51237. ISBN 978-953-51-0738-5. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/clay-minerals-in-nature-their-characterization-modification-and-application/vermiculite-structural-properties-and-examples-of-the-use>.
- [11] MĚŘÍNSKÁ, Dagmar. *Jílové nanokompozity s polyolefinickou maticí: Clay nanocomposites with polyolefinic matrix : teze habilitační práce*. Ve Zlíně: Univerzita Tomáše Bati, 2006. ISBN 80-7318-499-0.
- [12] GUO, Juchen, Ann SUN, Xilin CHEN, Chunsheng WANG a Ayyakkannu MANIVANNAN. Cyclability study of silicon–carbon composite anodes for lithium-ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* [online]. 2011, 56(11), 3981-3987 [cit. 2017-01-22]. DOI:

- 10.1016/j.electacta.2011.02.014. ISSN 00134686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468611002258>.
- [13] MARTYNKOVÁ, Gražyna Simha., Gražyna. SIMHA MARTYNKOVÁ, Mark H. RUEMMELI a Karla. ČECH BARABASZOVÁ. Introduction to nanocomposite science of layered and tubular materials. Hauppauge, N.Y.: Nova Science Publishers, c2012. ISBN 9781607417392.
- [14] KVASNIČKOVÁ, A., Funkční materiály v potravinářské technologii: III, Nanokompozity, nanovlákná, nanotrubice, Agronavidátor [online]. 2007 [cit. 15. 3. 2017]. Dostupné z: <http://www.agronavigator.cz/default.asp?ch=13&typ=1&val=64928&ids=154>.
- [15] DUCHEK, Petr a Hana ŠMÍDOVÁ. Chemie. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2007. ISBN 978-80-7043-587-8.
- [16] WEISS, Zdeněk, Gražyna SIMHA-MARTYNKOVÁ a Ondřej ŠUSTAL. Nanostruktura uhlíkatých materiálů. Ostrava: Repronis, 2005. Nanotechnologie a nanomateriály. ISBN 80-7329-083-9.
- [17] Chapter 4 Review Page 282 [online]. In: . [cit. 2017-02-12]. Dostupné z: [http://rjwarren0.tripod.com/OAC\\_HW/P282Q7.gif](http://rjwarren0.tripod.com/OAC_HW/P282Q7.gif).
- [18] EDITED BY LIMING DAI. *Carbon Nanotechnology Recent Developments in Chemistry, Physics, Materials Science and Device Applications*. Burlington: Elsevier, 2006. ISBN 9780080459325.
- [19] MEYER, Jannik C., A. K. GEIM, M. I. KATSNELSON, K. S. NOVOSELOV, T. J. BOOTH a S. ROTH. The structure of suspended graphene sheets. *Nature* [online]. 2007-3-1, **446**(7131), 60-63 [cit. 2017-04-16]. DOI: 10.1038/nature05545. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nature05545>.
- [20] CASTRO NETO, A. H., F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV a A. K. GEIM. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* [online]. 2009, **81**(1), 109-162 [cit. 2017-04-16]. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109. ISSN 0034-6861. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- [21] GEIM, A. K. a K. S. NOVOSELOV. The rise of graphene. *Nature Materials*. 2007, Vol. 6, Issue 3, s. 183-191. DOI: 10.1038/nmat1849.
- [22] DREYER, Daniel R., Sungjin PARK, Christopher W. BIELAWSKI a Rodney S. RUOFF. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev* [online]. 2010, **39**(1), 228-240 [cit. 2017-04-20]. DOI: 10.1039/B917103G. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B917103G>.
- [23] HUMMERS, William S. a Richard E. OFFEMAN. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1958, **80**(6), 1339-1339

- [cit. 2017-05-06]. DOI: 10.1021/ja01539a017. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01539a017>.
- [24] Singh NB, Agrawal S (2013) Science of Advanced Materials. JSM Chem 1(1): 1003.
- [25] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. In Nature, 354, 1991. s. 56 – 58.
- [26] MEYYAPPAN, M. *Carbon nanotubes: science and applications*. Boca Raton, FL: CRC Press, c2005. ISBN 978-0849321115.
- [27] GUO, T., NIKOLAEV, P., THESS, A., COLBERT, D.T., SMALLEY, R.E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. In Chemical Physics Letters, 243, 1995. s. 49-54.
- [28] DRESSELHAUS, M.S., G. DRESSELHAUS a P.C. EKLUND. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes Their Properties and Applications*. Burlington: Elsevier, 1996. ISBN 9780080540771.
- [29] PANDOLFO, A.G. a A.F. HOLLENKAMP. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources* [online]. 2006, **157**(1), 11-27 [cit. 2017-04-26]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.065. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775306003442>.
- [30] WANG, Da-Wei, Qingcong ZENG, Guangmin ZHOU, Lichang YIN, Feng LI, Hui-Ming CHENG, Ian R. GENTLE a Gao Qing Max LU. Carbon–sulfur composites for Li–S batteries: status and prospects. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2013, **1**(33), 9382- [cit. 2016-11-12]. DOI: 10.1039/c3ta11045a. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ta11045a>.
- [31] BRESSER, Dominic, Stefano PASSERINI a Bruno SCROSATI. Recent progress and remaining challenges in sulfur-based lithium secondary batteries – a review. *Chemical Communications* [online]. 2013, **49**(90), 10545- [cit. 2017-05-13]. DOI: 10.1039/c3cc46131a. ISSN 1359-7345. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cc46131a>.
- [32] ETACHERI, Vinodkumar, Rotem MAROM, Ran ELAZARI, Gregory SALITRA a Doron AURBACH. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy & Environmental Science* [online]. 2011, **4**(9), 3243- [cit. 2017-05-13]. DOI: 10.1039/c1ee01598b. ISSN 1754-5692. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1ee01598b>.
- [33] HASSOUN, J.; KIM, J.; LEE, D.-J.; JUNG, H.-G.; LEE, S.-M.; SUN, Y.-K. AND SCROSATI, B. A contribution to the progress of high energy batteries: A metal-free, lithium-ion, silicon-sulfur battery. *Journal of Power Sources*, 2012, vol. 202, no. 0, p. 308- 313.

- [34] ČECH, Ondřej a Marie SEDLAŘÍKOVÁ. Nové trendy ve výzkumu elektrodoových hmot pro Lithno-iontové články. *Elektrorevue* [online]. 2012, (4), 6 [cit. 2017-05-05]. Dostupné z: [file:///C:/Users/U%C5%BEivatel/Downloads/clanek\\_54\\_30.08.2012.pdf](file:///C:/Users/U%C5%BEivatel/Downloads/clanek_54_30.08.2012.pdf).
- [35] *Conductive Carbon Blacks* [online]. Cabot Corporation, c1995-2017 [cit. 2017-04-07]. Dostupné z: <http://www.cabotcorp.com/solutions/products-plus/carbon-blacks-for-elastomer-reinforcement/conductive>.
- [36] *NC7000™ - Nanocyl: Industrial multiwall carbon nanotubes* [online]. Belgie: Nanocyl, c2017 [cit. 2017-04-07]. Dostupné z: <http://www.nanocyl.com/product/nc7000/>.
- [37] *Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Products for Sale* [online]. Abalonyx AS, c2014 [cit. 2017-04-07]. Dostupné z: <http://www.abalonyx.no/products.42023.en.html>.
- [38] *Technické chemikálie* [online]. MACH CHEMIKÁLIE spol. s r.o., c2017 [cit. 2017-04-07]. Dostupné z: [http://eshop.mach-chemikalie.cz/product\\_info.php?products\\_id=54](http://eshop.mach-chemikalie.cz/product_info.php?products_id=54).
- [39] *Rozdrobňování: Kulový mlýn* [online]. Hradec Králové, c2017 [cit. 2017-04-07]. Dostupné z: <http://lat.zshk.cz/vyuka/rozdrobnovani.aspx>.
- [40] Jet mill SURVENANT. In: *Přístrojové vybavení Centra nanotechnologií* [online]. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, c2017 [cit. 2017-04-02]. Dostupné z: <https://www.vsb.cz/export/sites/vsb/9360/.content/galerie-obrazku/oddeleni-technologie-a-struktury-nanomaterialu/jetmill.JPG>.
- [41] *LA-960 Laser Particle Size Analyzer* [online]. HORIBA, c1996-2017 [cit. 2017-05-01]. Dostupné z: <http://www.horiba.com/scientific/products/particle-characterization/particle-size-analysis/details/la-960-laser-particle-size-analyzer-20235/>.
- [42] *SEM Tech Solutions: Philips XL 30 SEM* [online]. [cit. 2017-05-08]. Dostupné z: <http://www.semtechsolutions.com/node/124/philips-xl-30-sem>.
- [43] PDF-2. *The International Centre for Diffraction Data* [online]. U.S.A.: International Centre for Diffraction Data®, 2017 [cit. 2017-05-10]. Dostupné z: <http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>.
- [44] KOCMAN, Vladimír. Fyzika a technologie elektrotechnických materiálů. Izolanty A. 1. vyd. Vysoké učení technické v Brně: SNTL, 1971. 526 s.
- [45] KICKELBICK, Guido. *Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications*. Weinheim: Wiley - VCH, c2007. ISBN 978-3-527-31299-3.

- [46] MOUČKA, Robert. *Electromagnetic properties of composite materials: Elektromagnetické vlastnosti kompozitních materiálů : English doctoral thesis*. Zlín: Tomas Bata University in Zlín, 2009. ISBN 978-80-7318-814-6.
- [47] VILČÁKOVÁ, Jarmila. *Elektrické a magnetické vlastnosti polymerních kompozitů: Electrical and magnetic properties of polymer composites : teze habilitační práce*. Ve Zlíně: Univerzita Tomáše Bati, 2007. ISBN 978-80-7318-519-0.

---

## Seznam obrázků

Obrázek 1.1: <i>Tetraedr (a) a oktaedr (b) s tmavě vyznačeným centrálním atomem.</i>	19
Obrázek 1.2: <i>Tetraedrická síť s vyznačením vektorů základní ortogonální buňky <b>a</b> a <b>b</b>.</i>	19
Obrázek 1.3: <i>Oktaedrické sítě: a) trioktaedrická, b) dioktaedrická. Umístění kyslíku je popsáno: <math>O_a</math> – aniontové pozice, <math>O_{oct}</math> – pozice mezi sousedními oktaedry a vakancí. Vektory základní ortogonální buňky jsou <b>a</b>, <b>b</b>.</i>	20
Obrázek 1.4: <i>Model spojení vrstvy 2:1 (a) a 1:1 (b).</i>	21
Obrázek 2.1: <i>Model orientace hybridních orbitalů <math>sp</math> (a), <math>sp^2</math> (b) a <math>sp^3</math> (c).</i>	27
Obrázek 2.2: <i>Zvlnění povrchu grafenové struktury</i>	28
Obrázek 2.3: <i>Hexagonální mřížka grafenu v reálném prostoru, která obsahuje dva atomy uhlíku (<math>A</math> a <math>B</math>) na elementární buňku (a). Odpovídající Brillouinova zóna v reciproké mříži (b)</i>	28
Obrázek 2.4: <i>Schéma pásové struktury grafenu s vyznačeným okolím Diracova bodu</i>	29
Obrázek 2.5: <i>Model SWCNT a MWCNT.</i>	30
Obrázek 3.1: <i>Schéma fázové přeměny síry.</i>	32
Obrázek 3.2: <i>Proces lithiace elementární síry. [34]</i>	33

---

Obrázek 4.1 : <i>Vertikální tryskový mlýn Sturtevant pro suché mletí.</i>	37
Obrázek 5.1: <i>Distribuce velikosti částic S</i> .....	40
Obrázek 5.2: <i>Distribuce velikosti částic CB</i> .....	41
Obrázek 5.3: <i>Distribuce velikosti částic SCB</i> .....	41
Obrázek 5.4: <i>SEM snímky povrchu SCNT (MWCNT)</i> .....	42
Obrázek 5.5: <i>SEM snímky povrchu SGRN</i> .....	43
Obrázek 5.6: <i>Rentgenové záznamy MMTS a MMTSGRN</i> .....	44
Obrázek 5.7: <i>Rentgenové záznamy VerS a VerSCNT</i> .....	44
Obrázek 5.8: <i>Rentgenové záznamy NaVerS a NaVerSCB</i> .....	45
Obrázek 5.9: <i>Rentgenové záznamy OCMAS a OCMASCB</i> .....	45

---

## Seznam tabulek

Tabulka 2.1: <i>Klasifikace fylosilikátů. Upraveno podle Valášková (2014)</i> .....	22
Tabulka 4.1: Charakteristiky připravených vzorků.....	36
Tabulka. 5.1: Statistické shrnutí výsledků.....	37
Tabulka 5.2: <i>Charakteristiky fází síry</i> .....	46
Tabulka 5.3 Zpracované výsledky z deseti elektrických měření vzorků bez zahřívání.....	47
Tabulka 5.4 Zpracované výsledky z deseti elektrických měření zahřívané na 110 °C.....	48